ORSAY
n° d'ordre :
1607

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

KHAN née BEHAR Fortune

SUJET : Mécanismes contrôlant l'évolution d'agglomérés de fer ex-carbonyle et frittage en système polyphase des mélanges pulvérulents fer-antimoine.

soutenue le 28 FEVRIER 1976 devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE Président

FAYARD

CIZERON

PAULUS

MEYER

ORSAY
n° d'ordre :
1607

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée

Pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

KHAN née BEHAR Fortune

SUJET : Mécanismes contrôlant l'évolution d'agglomérés de fer ex-carbonyle et frittage en système polyphase des mélanges pulvérulents fer-antimoine.

soutenue le 28 FEVRIER 1976 devant la Commission d'examen

MM. LACOMBE Président

FAYARD

CIZERON

PAULUS

MEYER

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents,

pour tout leur dévouement

A mon mari,

pour son soutien constant

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548102_0031

REMERCIEMENTS

Je prie Monsieur P. LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay d'accepter l'expression de ma respectueuse gratitude pour la confiance dont il a fait preuve à mon égard, en acceptant de présider le jury de ma thèse ainsi que pour l'intérêt qu'il n'a cessé de manifester tout au long de ce travail.

Je remercie Monsieur G. CIZERON, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, qui a assuré la direction de ce travail, pour toutes les critiques dont il m'a fait bénéficier. Je suis particulièrement sensible à l'attention toute particulière qu'il a porté aux moindres détails de cette thèse et aux conseils qu'il m'a toujours prodigués.

Je prie Monsieur M. FAYARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de croire à l'expression de mes remerciements respectueux pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens à adresser ma plus vive reconnaissance à Monsieur W. BRANDT, Professeur à l'Université de New York et Directeur du Laboratoire de Physique des Solides et des Radiations, pour le temps très précieux qu'il a bien voulu m'accorder et pour les discussions très constructives que nous avons eues. Je voudrais souligner tout particulièrement que c'est grâce à lui que le modèle théorique présenté dans ce travail a pu être conçu.

Je remercie sincèrement Monsieur M. PAULUS, Directeur de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur R. MEYER de la Direction Scientifique d'Ugine - Kuhlmann, en se joignant au jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements les plus sincères et amicaux à Mademoiselle C. SERVANT, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, pour m'avoir fait profiter de toute son expérience acquise antérieurement. Son dynamisme et son esprit d'initiative, ainsi que son appui tant scientifique que moral, m'ont permis de surmonter bien des moments difficiles.

J'ai beaucoup apprécié l'amical dévouement dont a fait preuve à mon égard Monsieur A. HAULBERT, Docteur 3ème cycle, dans la résolution de certains problèmes mathématiques.

J'exprime toute ma gratitude au Commissariat à l'Energie Atomique pour m'avoir attribué une bourse qui m'a permis de mener à bien ce travail de thèse.

Que tous ceux qui m'ont apporté leur aide trouvent ici l'expression de mon amicale reconnaissance.

One should always keep an open mind receptive to new ideas, so one should not completely oppose speculation, but one must take care not to get too involved in it.

P.A.M. DIRAC

Evening lectures at the
International Centre for
Theoretical Physics.
Trieste - Italy.

TABLE DES MATIERES

	Page	à
- INTRODUCTION	1	5
- CHAPITRE I - ELABORATION DES ECHANTILLONS ET METHODES EXPERIMENTALES		
I.1 - Elaboration des échantillons	6	17
I.1.1 - Poudre de fer	7	9
I.1.2 - Poudre d'antimoine	9	11
I.2 - Méthodes expérimentales	11	-
I.2.1 - Dilatométrie classique	11	12
I.2.2 - Dilatométrie de trempe	12	14
I.2.3 - Radiocristallographie	14	-
I.2.4 - Analyse thermique différentielle	14	15
I.2.5 - Thermomagnétométrie	15	16
I.2.6 - Micrographie	16	17
I.2.7 - Micrographie et analyse à la microsonde	17	-
- CHAPITRE II - RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	18	37
ETUDE DU FRITTAGE DU FER APRES UNE MONTEE EN TEMPERATURE PROGRAMMEE A 300° C.h^{-1}	37	50
II.1 - Etude de la compression	19	20
- Différents stades -		

II.1.1 - Stade de réarrangement transitoire	20	-
II.1.2 - Stade d'écoulement local et de fragmentation	20	-
II.1.3 - Stade de compression massive	21	-
II.2 - Forces agissant au sein d'un aggloméré de poudre	21	22
II.3 - Etude du frittage - différents stades	22	24
II.4 - Bref rappel historique des théories	24	25
- Etude du premier stade		
II.4.1 - Modèle des sphères sécantes	26	29
a) Mécanisme d'écoulement visqueux ou plastique	26	-
b) Mécanisme de diffusion en volume	27	28
c) Mécanisme de diffusion intergranulaire	29	-
II.4.2 - Modèle des sphères tangentes	29	32
d) Mécanisme d'évaporation condensation	29	31
e) Mécanisme de diffusion superficielle	31	-
f) Mécanisme de diffusion en volume	32	-
II.5 - Bilan et hypothèses récentes	33	34
II.6 - Différents types d'essais visant à établir expérimentalement les mécanismes contrôlant le premier stade du frittage	34	35
II.6.1 - Rappel des études de frittage effectués sur la poudre de fer après une mise en température programmée	35	37
II.6.2 - Conditions expérimentales utilisées	37	39
II.6.3 - Résultats expérimentaux	39	40
II.6.3.1 - Erreur associée au temps nécessaire à la stabilisation de la température	40	-
II.6.3.2 - Interprétation des courbes par les méthodes conventionnelles	40	42
II.6.3.3 - Résultats obtenus par la méthode d'ajustement	42	44

II.6.4 - Influence du retrait développé pendant la montée en température 44 47

II.6.5 - Evaluation de l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le premier stade du frittage 47 49

II.7 - Conclusions partielles 49 50

- CHAPITRE III - INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE SUR LE FRITTAGE D'AGGLOMERES DE POUDRE DE FER 51 92

III.1 - Résultats expérimentaux 52 -

III.1.1 - Cas du fer Onia 52 54

III.1.2 - Cas des agglomérés de molybdène et de cuivre 54 55

III.1.3 - Cas des agglomérés obtenus à partir de poudres de fer Hoganäs et de nickel ex-carbonyle 55 -

III.1.4 - Déductions 55 56

III.1.5 - Essais dilatométriques en fonction de la pression de compression 56 58

III.2 - Modèle théorique rendant compte des stades 0 et 1 observés sur les courbes dilatométriques 58 92

III.2.1 - Représentation analytique de la distribution en taille des granules 59 60

III.2.2 - Influence de la compression 60 76

III.2.2.1 - Formation d'aires de contact sous l'effet de la pression 60 64

III.2.2.2 - Calcul de l'effort moyen de contact entre granules, exercé lors de la compression 64 66

III.2.2.3 - Fraction des granules déformés plastiquement lors de la compression 66 68

III.2.2.4 - Fraction des granules susceptibles de se réarranger et évolution 68 76

III.2.3 - Influence du traitement isotherme 76 79

III.2.3.1 - Retrait dû à la fraction g (r) des granules déformés irréversiblement lors de la compression, qui frittent dès la mise en température 77 -

III.2.3.2 - Retrait dû à la fraction de granules susceptibles de se réarranger 77 -

III.2.3.3 - Retrait dû au frittage de la fraction $g(x_v) - g(x_c)$ des granules qui se sont réarrangés (dont la valeur maximale est $1 - g(r)$) 78 -

III.2.3.4 - Retrait total, somme des retraits dûs aux phénomènes de réarrangement et de frittage 78 79

- Calcul des dérivées secondes 79 82

a) de $g(t)$ 79 81

b) de $k t^n$ 81 82

c) du produit de convolution 82 -

III.3 - Ajustement des courbes expérimentales obtenues à partir d'agglomérés comprimés sous 5 t/cm^2 82 83

III.3.1 - Résultats obtenus par ajustement des courbes théoriques et expérimentales 84 87

III.4 - Influence de la pression de compression sur le phénomène de réarrangement 87 92

- CHAPITRE IV - INFLUENCE D'UNE ADDITION D'ANTIMOINE SUR LE COMPORTEMENT EN FRITTAGE DU FER ET ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE 93 125

IV.1 - Etude du diagramme d'équilibre Fe-Sb à partir des résultats expérimentaux obtenus par frittage 94 95

IV.1.1 - Etude des mélanges de teneur comprise entre 0 et 5 % d'antimoine (domaine de la boucle γ) 95 -

IV.1.1.a - Résultats obtenus lors d'un premier cycle dilatométrique effectué depuis 20° C jusqu'à 1 400° C à la vitesse uniforme de 300° C/h 95 99

IV.1.1.b - Résultats obtenus lors d'un deuxième cycle dilatométrique depuis 20° C jusqu'à 1 450° C 99 102

IV.1.1.c - Interprétation du comportement des mélanges à faibles teneurs en antimoine 102 103

IV.1.2 - Etude des mélanges de teneur comprise entre 6 et 35 % d'antimoine 103 104

IV.1.3 - Etude des mélanges de teneur en antimoine comprise entre 36 et 100 % 104 106

IV.2 - Origine du phénomène de gonflement développé au cours d'un premier chauffage à partir d'échantillons chargés en antimoine 106 108

IV.2.1 - Examens radiocristallographiques 106 108

IV.2.2 - Examens micrographiques 108 -

IV.3 - Anomalies observées à partir des phases $Fe_{(1+x)}Sb$ (ε) et $FeSb_2$ (η) lors des cycles dilatométriques 108 109

IV.3.1 - Conditions opératoires utilisées afin d'étudier les anomalies observées 109 110
IV.3.2 - Etude radiocristallographique 110 112
IV.3.2.a - Etude des éléments de base fer et antimoine 112 114
IV.3.2.b - Etude de la phase $Fe_{(1+x)}Sb$ (ε) 114 117
IV.3.2.c - Etude de la phase $FeSb_2$ (η) 117 118
IV.4 - Variations théoriques de volume accompagnant la formation des phases η et ε. 118 119
IV.5 - Interprétation des phénomènes mis en évidence dans le cas d'un mélange contenant 63 % pds Sb 119 121
IV.6 - Essais complémentaires concernant les échantillons de teneur en antimoine supérieure à 5 % pds 121 122
IV.7 - Etude de la solution solide α de l'antimoine dans le fer 122 123
IV.8 - Conclusions partielles 123 125

- CONCLUSIONS GENERALES 126 130
- BIBLIOGRAPHIE
- ANNEXES

INTRODUCTION

La métallurgie des poudres n'est pas une technique nouvelle. Il est même fort probable qu'elle soit la plus vieille méthode de métallurgie utilisée depuis la préhistoire, et ce, bien avant que l'on puisse réaliser des températures suffisamment élevées pour obtenir des objets métalliques par fusion puis coulée. Des recherches effectuées sur certains de ces objets ont effectivement montré que l'élaboration des poudres de fer, l'obtention d'une densité apparente maximale date très probablement de plusieurs siècles avant Jésus-Christ, situant ainsi approximativement l'origine de la métallurgie des poudres.

Il a fallu cependant attendre le début du 18ème siècle pour trouver une plus grande utilisation de cette technique et ce n'est que vers le 20ème siècle que l'on a pu se rendre compte que cette méthode permettait d'élaborer des matériaux ayant des caractéristiques désirées.

La métallurgie des poudres est devenue, après les années 1960, la méthode la plus importante pour la fabrication d'éléments combustibles pour les réacteurs nucléaires ; elle a aussi été d'une importance vitale dans la technologie spatiale / 1 /.

Différents types de matériaux denses ou poreux, difficiles à élaborer par d'autres méthodes, tels que les coussinets, embrayages, cames, filtres, matériaux magnétiques, matériaux de friction, filaments et contacts électriques, ainsi

que des matériaux nécessitant une densité ou une porosité contrôlée ou une taille de grain extrêmement fine, peuvent aisément être obtenus par cette technique. Il en est de même des alliages constitués de métaux à point de fusion très différents.

Le terme frittage s'applique à toute opération faisant évoluer par traitement thermique les liaisons existant entre les granules d'une poudre ou d'un aggloméré, des billes ou des fils, de façon à renforcer la nature de ces liaisons ; un tel processus peut donner lieu à une densification par suite de transfert de matière.

Un nombre très important d'études de frittage ont été effectuées durant ces trente dernières années. KUCZYNSKI a été à l'origine des travaux modernes dès 1949 grâce à son modèle de frittage réalisé avec des billes de cuivre ou d'argent posées sur des surfaces planes de même matériau / 2 /. Depuis cette date, un nombre important de travaux ont été effectués par différents auteurs / 3 - 10 / sur des billes, des fils ou des poudres. Plus tard, d'autres auteurs / 11 - 15 / ont étudié l'influence d'addition de poudres telles que le Cr, Mo, Cu, Ni à du fer en analysant le comportement de différents mélanges pulvérulents pendant le frittage. Ces auteurs ont suggéré différents mécanismes de frittage pouvant donner lieu à une densification de poudres pendant les traitements thermiques. Dans ces études, les matériaux utilisés peuvent rester en phase solide, ou bien un ou plusieurs constituants à points de fusion plus bas que le constituant principal, passent à l'état fondu pendant le traitement thermique : le frittage s'effectue alors en phase liquide. Cette dernière technique, plus récente, n'a pas connu autant de développement que le frittage en phase solide. Mais dans un cas comme dans l'autre, les études théoriques et expérimentales ont apporté une contribution importante à l'emploi de la métallurgie des poudres à des fins très variables, allant de l'électronique aux matériaux réfractaires, de l'industrie céramique à l'industrie nucléaire.

Dans le présent travail, nous avons d'abord étudié le frittage en phase solide de la poudre de fer d'origine ex-carbonyle. En effet, à la lecture

de nombreux travaux consacrés à cette étude, il apparaît des divergences importantes quant à la nature du mécanisme régissant le premier stade de frittage. Les causes de ces divergences résultent, dans la déterminati on des mécanismes de frittage à partir des lois traduisant en condition isotherme, la variation du retrait observé en fonction du temps. Il était donc impératif de déterminer ces lois de façon la plus rigoureuse possible et en particulier de minimiser les causes d'erreur pouvant les affecter résultant :

- d'une part, d'une montée en température non instantanée jusqu'à la température de traitement considérée,
- d'autre part, du temps nécessaire à la stabilisation de la température.

Nous avons donc, tout d'abord, effectué une analyse dilatométrique du frittage du fer après une mise en température relativement lente ($300°C\ h^{-1}$). Pour tenir compte des erreurs précédemment citées, les courbes dilatométriques ont été analysées à l'aide d'une méthode d'ajustement mathématique traitée sur ordinateur permettant de déterminer de façon rigoureuse, l'origine de chaque courbe expérimentale.

A la suite de cette analyse, un phénomène précédant le premier stade classique de frittage a été mis en évidence. Il a été confirmé par une étude effectuée par analyse dilatométrique après une mise en température quasi-instantanée (3 minutes pour atteindre une température - stable à 1°C près - de 850°C). Un modèle théorique, rendant compte de ce phénomène dénommé stade 0 de frittage, a été proposé.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le frittage en phase solide du système Fe-Sb pour les raisons suivantes :

- Le frittage du fer, étudié précédemment dans le cadre des recherches de notre laboratoire, soit à l'état pur / 7 /, soit en tant qu'élément de base dans les systèmes Fe-Ge / 16 /, Fe-W / 17 /, Fe-Cr / 18 /, Fe-Ni / 19 / nous a

permis de supposer que l'on connaissait bien le comportement en frittage d'au moins un des constituants.

- L'antimoine, métalloïde du groupe V B ayant une structure électronique externe du type $ns^2\ np^5$, présente des propriétés intéressantes dans la mesure où il est utilisé en faible quantité en tant qu'élément d'addition dans certaines coulées / 20 /. En effet, une addition de l'ordre de 0,1 - 0,35 % pds ajoutée au fer coulé augmente la dureté de ce dernier qui présente ainsi d'excellentes caractéristiques en tant que matériau d'anti-friction pour la fabrication des matrices / 21 /. Dans l'industrie automobile, il entre dans la composition de coussinets augmentant de 100 à 200 % la durée de vie en service / 22 /. Il est aussi utilisé dans les plaquettes de frein en tant que régulateur de frottement / 23 /. Compte tenu de l'importance croissante des pièces frittées utilisées dans l'industrie, il pouvait donc être intéressant d'étudier le comportement au frittage des mélanges Fe-Sb en vue d'une utilisation ultérieure éventuelle.

- Le diagramme d'équilibre Fe-Sb publié par HANSEN / 24 / et PARKE / 25 / présente des divergences pour les basses teneurs en antimoine. Il nous était donc possible de compléter les connaissances du diagramme binaire pour les alliages faiblement chargés en antimoine et élaborés à partir de matériaux propres sans contamination pendant le traitement.

- Enfin, le point de fusion relativement bas de l'antimoine (630,5°C) permettait d'envisager une étude du frittage en phase liquide, en complément à l'étude du frittage en phase solide.

Diverses méthodes d'investigation, telles que la dilatométrie, la diffraction des rayons X à la température ambiante (20°C) et à haute température ($\theta < 900$°C), l'analyse thermique différentielle et la thermomagnétométrie ont été utilisées pour étudier les agglomérés mis en forme et leur comportement au frittage. La dilatométrie dite de trempe, permettant d'effectuer une mise en tempé-

rature où une trempe quasi-instantanée nous a permis d'éliminer l'influence de différents facteurs pouvant modifier l'évolution du frittage pendant la mise en température habituelle effectuée à une vitesse de l'ordre de 300 à 600°C.h^{-1}, dans les dilatomètres classiques. De plus, à l'aide de la microscopie électronique à balayage, nous avons pu suivre l'évolution structurale des échantillons par la méthode microfractographique, une fois certains traitements thermiques effectués. Par ailleurs, la microscopie optique et l'analyse à la microsonde de Castaing nous ont fourni des renseignements complémentaires précieux.

Dans le Chapitre I de ce travail, nous présenterons le mode d'élaboration des échantillons ainsi que les méthodes expérimentales utilisées.

Le Chapitre II sera consacré à l'étude du frittage de la poudre de fer par analyse dilatométrique isotherme après une mise en température effectuée à la vitesse de 300°C.h^{-1}.

Dans le Chapitre III nous exposerons l'étude dilatométrique de cette même poudre après une mise en température éffectuée à la vitesse de 17 000°C.h^{-1}. Un modèle théorique rendant compte des résultats obtenus est proposé.

Enfin, le Chapitre IV est consacré au frittage en phase solide de mélanges de poudres Fe-Sb.

CHAPITRE I

ELABORATION DES ECHANTILLONS ET METHODES EXPERIMENTALES

1.1 - Elaboration des échantillons

Les différents alliages utilisés ont été élaborés à partir de mélanges de poudres de fer et d'antimoine. Nous avons employé de la poudre de fer, d'origine ex-carbonyle - obtenue par décomposition à 200°C sous la pression atmosphérique - parce qu'elle présente des granules de morphologie sphérique dont la distribution en taille est assez resserrée autour d'une valeur moyenne du diamètre, de l'ordre de 1 μ . La forme sphérique de ces granules doit permettre de comparer les résultats expérimentaux aux modèles théoriques développés à partir de billes ou de fils. En réalité, nous verrons qu'il est très difficile d'effectuer cette comparaison, car les études théoriques sont généralement conduites sur une seule couche ou rangée de billes, ce qui implique un frittage uni ou bidimensionnel. Le comportement des poudres est beaucoup plus complexe, puisque le frittage s'effectue dans tout le volume de l'échantillon donc en système tridimensionnel. Il a donc été impératif d'éliminer autant que possible, dès le départ, les sources d'erreur pouvant provenir d'une forme non régulière des particules.

La poudre d'antimoine que nous avons utilisée présente elle aussi une taille moyenne de granules assez faible, de l'ordre de 1 μ en diamètre. Par contre, les granules de poudre ont une forme irrégulière. Il ne nous a pas été,

en effet, possible de trouver commercialement une poudre constituée de granules sphériques ; ce métal est très fragile et assez délicat à travailler, ce qui rend très difficile son obtention, en particulier sous forme de fils ou de billes de très petits diamètres.

Les granules de poudre de fer et d'antimoine représentés sur les figures 1 et 2 présentent les caractéristiques suivantes :

1.1.1 - Poudre de fer

- Provenance : Office National des Industries de l'Azote.
- Origine : Ex-carbonyle.
- Composition chimique : Fe : 99,84 %
  C : 0,05 % soit 500 ppm
  O_2 : 0,10 % soit 1 000 ppm
  N_2 : 0,01 % soit 100 ppm
- Taille moyenne des granules : 4-5 µ (indiquée par le fournisseur).

Nous avons vérifié la composition du fer par analyse chimique en effectuant des traitements sous différentes atmosphères pour analyser les gaz formés, soit par conductibilité thermique, soit par coulométrie ou par analyse infrarouge. Les atmosphères suivantes de traitement ont été retenues : L'azote pour doser l'oxygène, l'hélium dans le cas de l'azote, le vide pour l'hydrogène et, enfin, l'oxygène dans le cas du carbone et du soufre. Nous avons obtenu la composition suivante :

C : 300 ± 30 ppm
O_2 : 2 880 ± 280 ppm
N_2 : 72 ± 7 ppm
S $\leq$ 10 ppm
H_2 : 14 ± 20 ppm

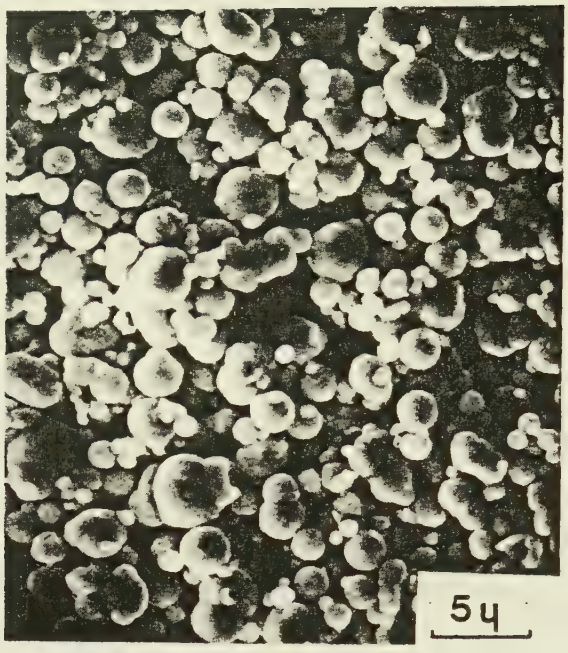


Fig. 1 - Poudre de fer.

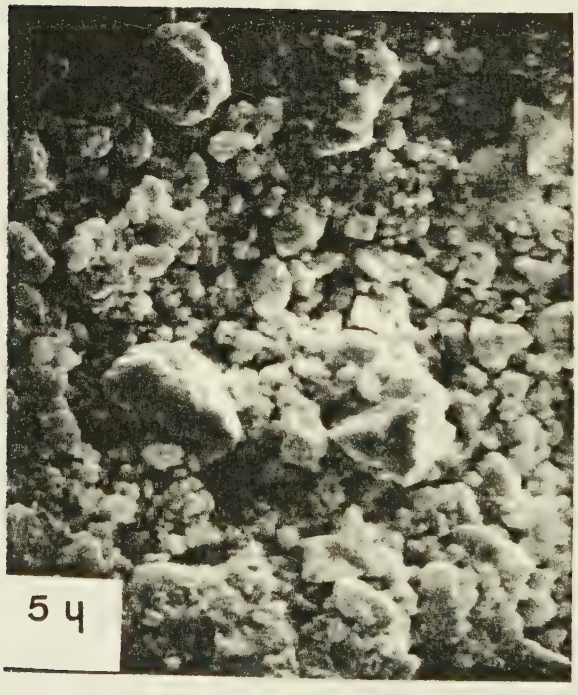
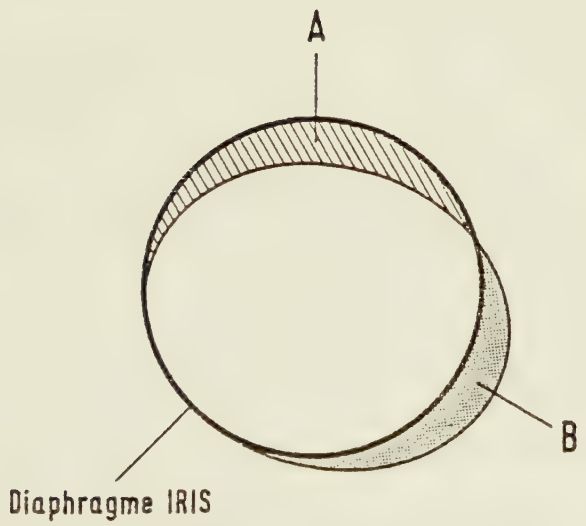


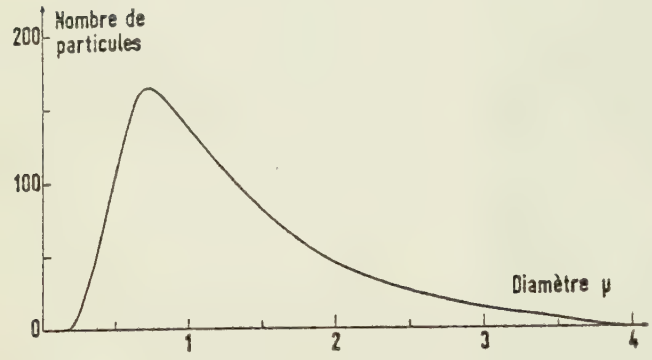
Fig. 2 - Poudre d'antimoine.

La taille moyenne des particules, mesurée par la méthode d'adsorption B.E.T., a été trouvée plus précisément de l'ordre de 1,6 μ . Cette valeur a été confirmée à l'aide d'un analyseur de particules T.G.Z. 3 mis au point par ZEISS qui nous a permis de tracer la courbe de répartition et de sommation des granules (figures 3 et 4).

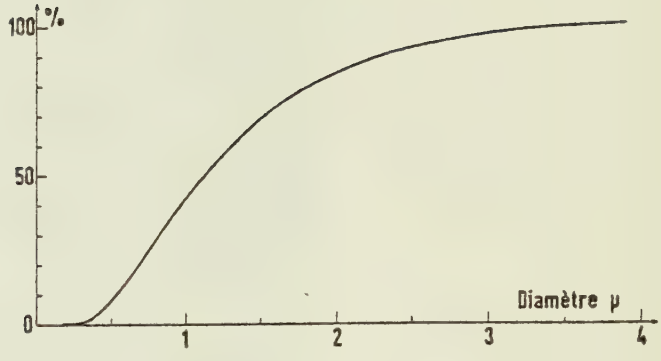
Pour cela nous avons utilisé la méthode de comptage des surfaces à partir de micrographies optiques. L'analyse de particules permet d'éclairer un agrandissement d'un cliché microscopique. Une tache lumineuse circulaire, nettement délimitée, dont le diamètre peut être modifié par réglage d'un diaphragme-iris, vient coïncider avec la surface d'un granule de sorte que la fraction de ce dernier se trouvant à l'extérieur du repère soit égale en surface à celle qui se trouve en dehors de la limite du granule, tel qu'il est représenté sur le schéma ci-dessous :



Surface de A = Surface de B



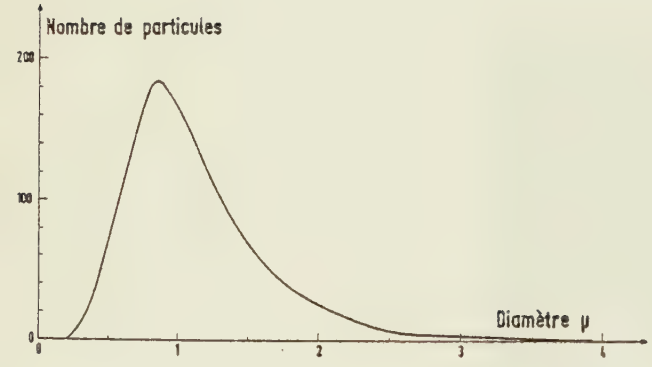
3



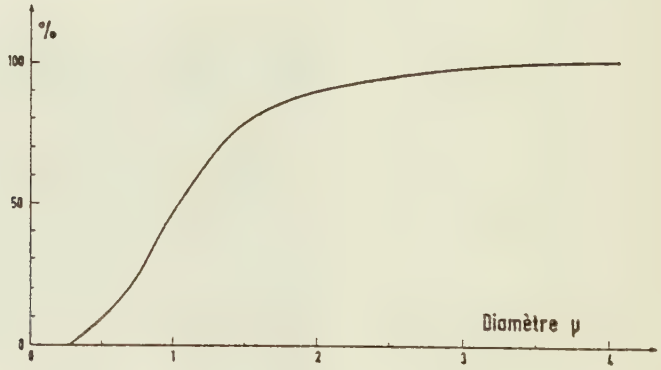
4

Fig. 3 - Courbe de répartition en taille des granules de fer.

Fig. 4 - Courbe de sommation des granules de fer.



5



6

Fig. 5 - Courbe de répartition en taille des granules d'antimoine.

Fig. 6 - Courbe de sommation des granules d'antimoine.

Les différents diamètres du diaphragme sont reliés à des compteurs travaillant chacun dans des intervalles d'ouverture déterminés. L'opérateur appuie sur un interrupteur à pédale lorsque l'image du grain correspond à l'ouverture du diaphragme. Ce signal est enregistré par un compteur, alors qu'un marqueur repère le grain ainsi compté. Les résultats sont indiqués sur les 48 compteurs qui divisent l'intervalle de mesure en subdivisions régulières. On obtient ainsi :

- soit la courbe des effectifs cumulés dite courbe de sommation qui permet de déterminer les fractions relatives de granules dans un intervalle de dimensions déterminé ;
- soit la courbe de répartition qui indique la position et l'amplitude des maxima de fréquence.

Pour obtenir une courbe de répartition granulométrique valable, il faut compter environ 3 000 granules. On considère que le comptage est suffisant lorsque la forme caractéristique de la courbe de répartition ou de sommation ne subit plus aucune modification si l'on compte un nombre de granules supplémentaires.

1.1.2 - Poudre d'antimoine

- Provenance : Baudier et Fils.
- Origine : broyage du métal.
- Composition chimique :

Sb	:	99,1 %
As	<	0,3 % soit 3 000 ppm
Fe	<	0,05 % soit 500 ppm
Pb	<	0,55 % soit 5 500 ppm

- Taille moyenne des granules : 5 μ (indiquée par le fournisseur).

L'analyse chimique effectuée par spectrographie d'émission nous a permis de déterminer les différents éléments métalliques à partir de leurs raies caractéristiques. Cette analyse a conduit aux résultats suivants :

As : 1 100 ppm
Fe : 2 000 ppm
Pb : 2 500 ppm

En raison de la forme irrégulière des granules, un comptage très précis n'a pu être effectué par l'analyseur de particules. Nous avons toutefois cherché à évaluer une taille moyenne des grains en comptant de l'ordre de 2 000 grains sur des micrographies obtenues à partir de cette poudre. Une valeur de l'ordre de 1 μ a été trouvée. Les figures 5 et 6 représentent les courbes de répartition et de sommation obtenues dans le cas de l'antimoine.

Les différents mélanges de poudre ont été préparés, sans addition de liant organique (afin d'éviter toute pollution supplémentaire à celle inhérente à la composition de la poudre), par malaxage à l'aide d'un mélangeur de type Turbula pendant une durée de deux heures. La méthode du dosage en solution par fluorescence / 26 / a en effet montré que les mélanges sont homogènes pour une durée de malaxage de l'ordre de deux heures.

Les échantillons ont été comprimés uniaxial ement sous une pression de 5 t/cm^2 dans une matrice flottante. La forme et les dimensions des échantillons ont été choisies en fonction de leur utilisation soit :

- des parallélépipèdes de 15 mm de longueur et de 5 x 5 mm^2 de section pour les essais dilatométriques effectués à une vitesse de chauffe rapide ;
- des pastilles de 20 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur pour les essais de diffraction des rayons X à température ambiante (20°C) ;
- des parallélépipèdes de 15 mm de longueur, de 10 mm de largeur et de 2 mm d'épaisseur pour les essais de diffraction des rayons X effectués à haute température ;

- des cylindres de 7 mm de hauteur et de 4 mm de diamètre pour les essais d'analyse thermique différentielle ;
- des cylindres de 15 mm de longueur et de 1,5 mm de diamètre pour les essais thermomagnétométriques.

(Ces derniers ont en effet été obtenus par usinage au tour après compression dans des matrices flottantes à partir desquelles des agglomérés de $15 \times 5 \times 5$ mm^3 ont été obtenus).

1.2 - Méthodes expérimentales

Les variations dimensionnelles des échantillons en fonction de la température et du temps, la formation des phases prévues par le diagramme d'équilibre ainsi que leurs transformations structurales ont été suivies par les méthodes physiques suivantes :

1.2.1 - Dilatométrie classique

Les essais dilatométriques ont été effectués sous atmosphère d'hydrogène purifié (< 5 ppm O_2 ; 5 ppm H_2O) à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL type DHT 60 modèle II / 27 / différentiel par rapport à l'alumine, ce qui justifie la variable portée en ordonnées sur les courbes dilatométriques. Les coefficients d'amplification utilisés étaient respectivement de 144 , 920 et 1 530. Dans ce type de dilatomètre la soudure chaude du thermocouple de mesure Pt-(Pt-Rh) 10 % est habituellement placée contre l'échantillon. Il permet de mesurer à tout instant la température directement, sans utiliser d'étalon de référence. Lors de nos essais, en raison de la tension de vapeur non négligeable de l'antimoine à partir de 600°C - même à la pression atmosphérique / 28 / - le thermocouple a dû être entièrement protégé par une gaine en alumine. Nous avons évalué l'erreur commise dans ces conditions sur la mesure de la température égale à $\pm$ 5°C.

Les valeurs respectives des tensions de vapeur de l'antimoine et du fer sont indiquées dans le Tableau I. Ces valeurs sont relatives à la sublimation du fer et de l'antimoine à l'état pur / 28 /.

TABLEAU I

Pression (torr)	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	40	100	400	760
T°C (Sb)	466	525	595	678	779	904	1 033	1 141	1 223	1 364	1 440
T°C (Fe)	1 094	1 195	1 310	1 447	1 602	1 783	2 039	2 224	2 360	2 605	2 735

Les vitesses de chauffe et de refroidissement utilisées ont été de $300°C.h^{-1}$.

Dans le cas des essais isothermes le système de régulation du four du dilatomètre a été modifié de façon à minimiser le temps nécessaire à la stabilisation en température. Les températures étaient stables après l'arrêt du programme du four à partir d'environ 15 minutes pour des températures d'essai de 480°C. La figure 7 montre le temps de stabilisation du four en fonction de différentes températures d'essai. Cette température reste stable à $\pm$ 1°C près pendant toute la durée des traitements isothermes.

1.2.2 - Dilatométrie de trempe

Les essais dilatométriques dits de "trempe" ont été effectués sous atmosphère d'hydrogène dans un appareil ADAMEL type DITIRC / 29 / permettant une mise en température des échantillons de façon quasi-instantanée, de façon à minimiser l'évolution subie par l'échantillon sous l'effet d'une mise en température lente. Dans cet appareil, l'échantillon est placé dans une canne-laboratoire en

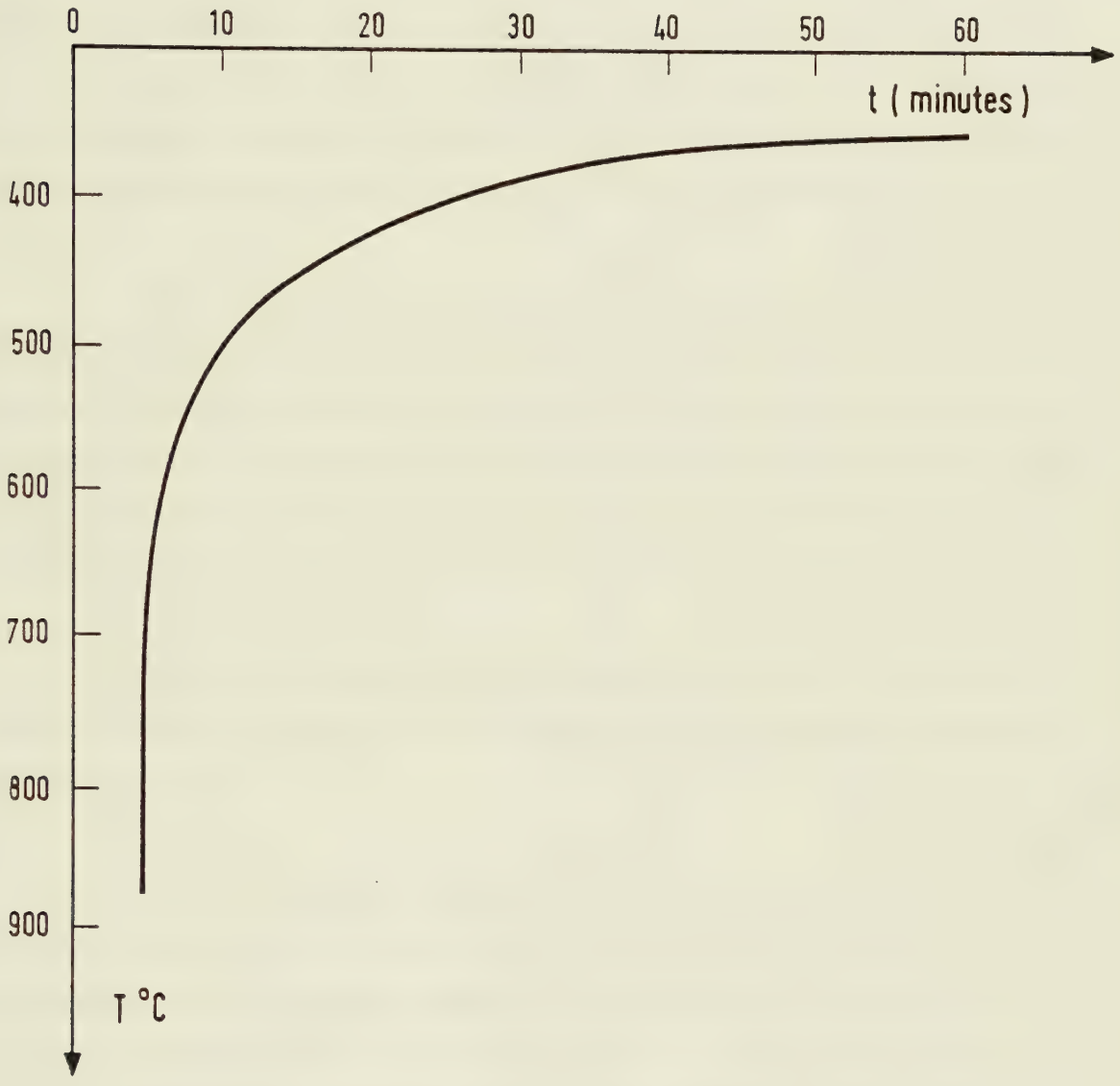


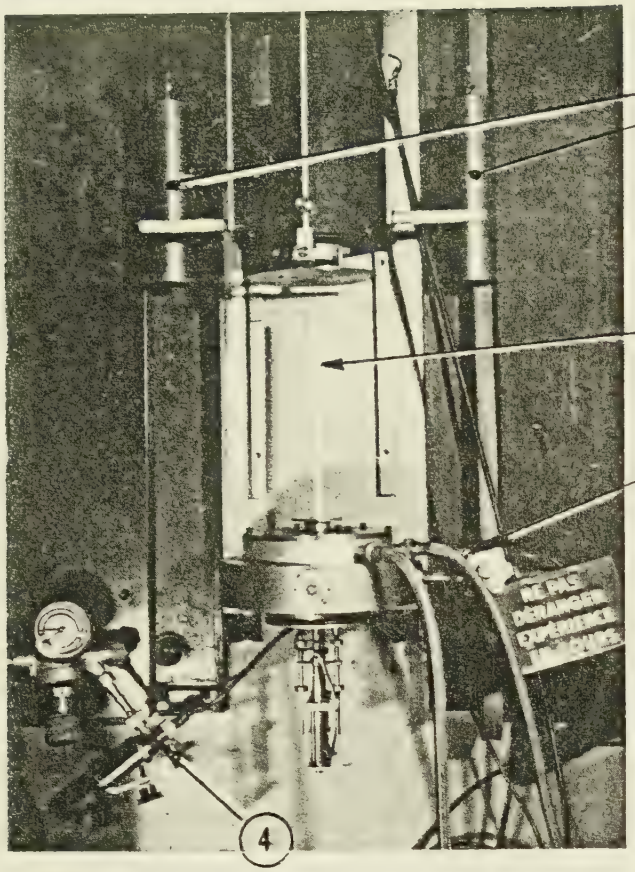
Fig. 7 - Temps de stabilisation du four du dilatomètre DHT 60 en fonction de la température isotherme choisie.

silice. Le thermocouple en (nickel-chrome)/nickel allié, isolé dans un bifilaire en silice qui sert en même temps de poussoir de rappel, est logé dans une cavité effectuée à la base de l'échantillon. Les variations dimensionnelles de l'échantillon en fonction de la température ou du temps sont transmises à un capteur de déplacement associé à un enregistreur XY,T. L'ensemble système support-poussoir peut être déplacé de façon latérale ou verticale de sorte que l'on peut, soit l'introduire dans un four préchauffé et préstabilisé pendant 3 heures à la température de traitement retenue, soit le soumettre à une trempe dans un fluide quelconque.

Nous avons modifié quelque peu la conception de l'appareil afin de minimiser le fluage éventuel de l'échantillon sous l'effet de la force exercée par le poussoir et le capteur de déplacement (ce qui est le cas dans le montage normal du dilatomètre DITIRC). Les figures 8 et 9 représentent l'appareillage modifié. Dans ce cas, l'échantillon qui repose sur le système support-poussoir ne supporte plus l'effet de la masse du poussoir et du noyau du capteur de déplacement.

Un système énergique de refroidissement a été installé de façon à minimiser la dérive du capteur, en raison des températures élevées de traitements parfois mis en oeuvre.

Le thermocouple de mesure est constitué de fils en Pt/(Pt-Rh) 10 %. La courbe de variation de la tension induite dans les bobines secondaires en fonction du déplacement du noyau du capteur est indiquée dans la figure 10 : elle montre que le domaine linéaire d'utilisation se situe entre - 10 et + 10 volts. Cette tension induite est transmise à un enregistreur CEEMAPOT XY , XT. Dans la figure 11 nous avons représenté, à titre d'exemple, la courbe du gradient de température existant dans le four utilisé pour une température d'essai de 680°C. Les courbes de gradient de température que nous avons obtenues pour d'autres températures d'essai restent du même ordre de grandeur et n'évoluent pas de façon significative. La température maximale du four est de 1 250°C.



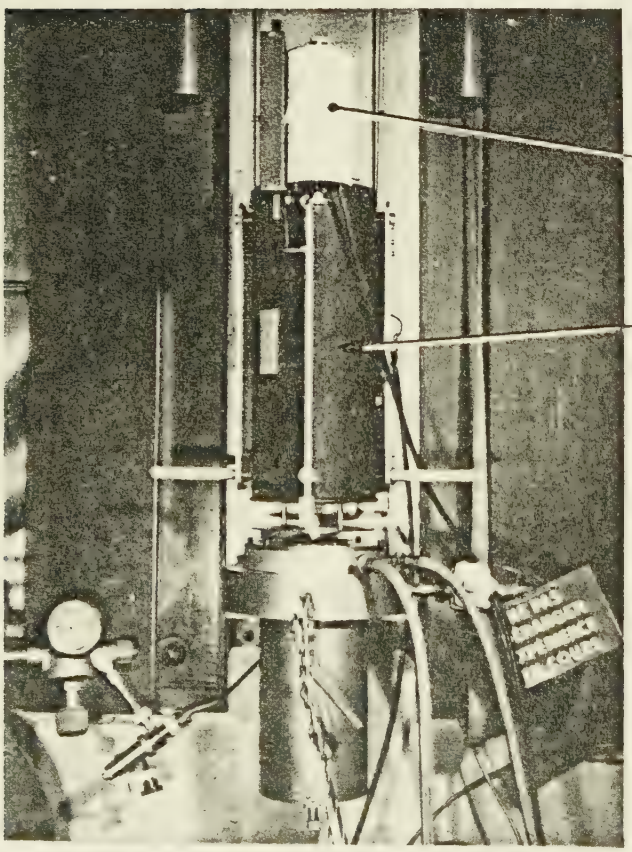
I - Contrepoids.

2 - Canne dans laquelle est situé l'échantillon.

3 - Circuit de refroidisseme d'eau

4 - Circuit d'hydrogène.

Fig. 8 - Dilatomètre de trempe utilisé pour l'étude du frittage - position levée.



5 - Tambour de programmatio

6 - Four ADAMEL, type Chevenard-Joumier.

Fig. 9 - Dilatomètre de trempe utilisé pour l'étude du frittage - position baissé

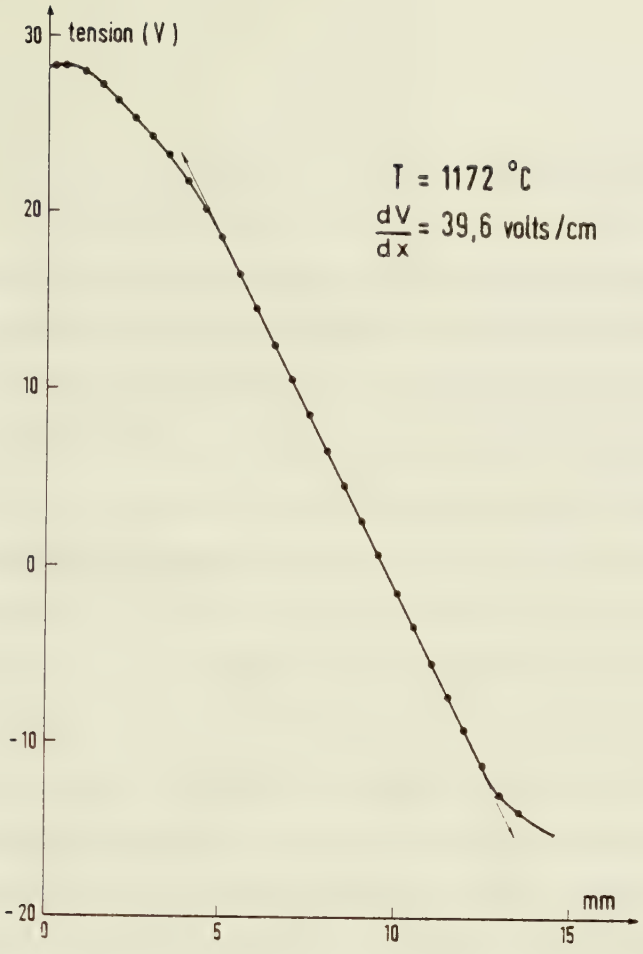


Fig. 10 - Courbe de tension induite du capteur en fonction de la position du noyau.

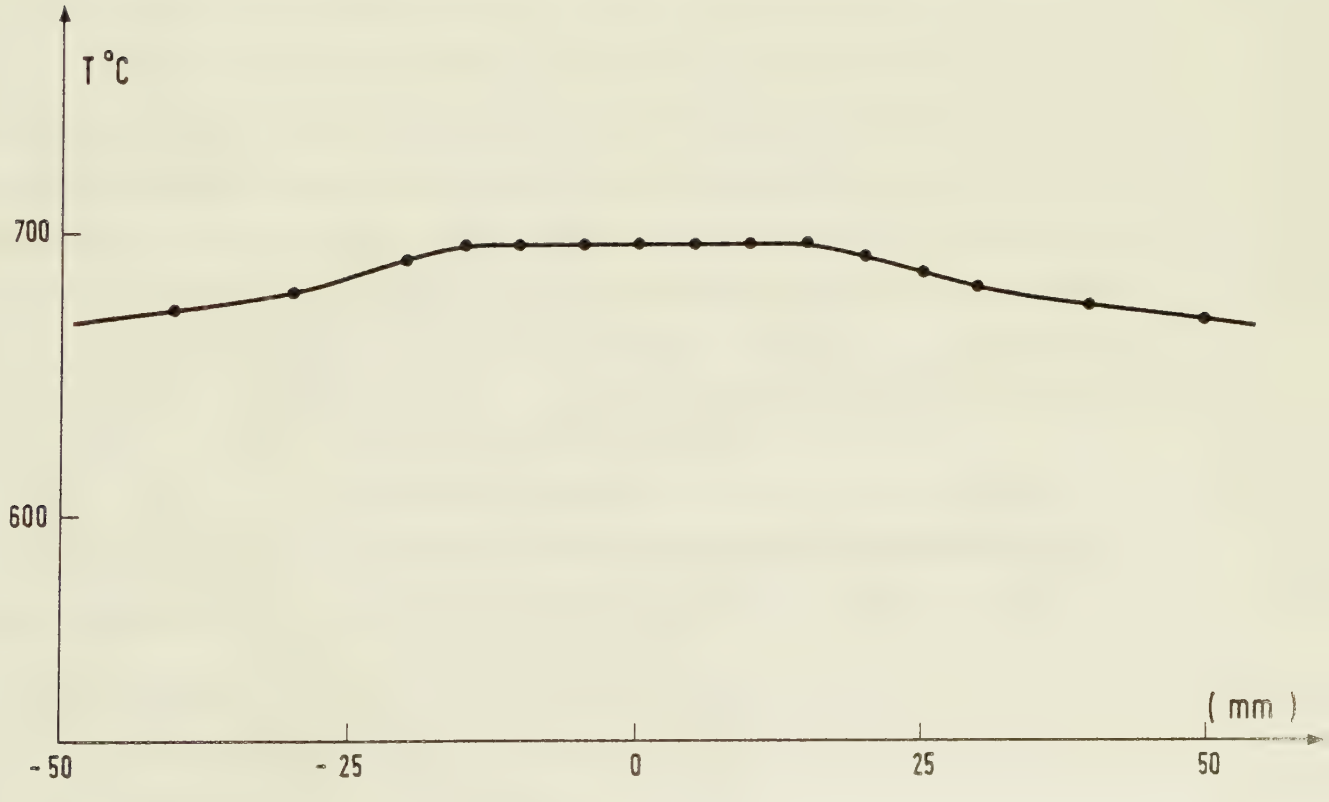


Fig. 11 - Courbe de gradient de température du four du dilatomètre de trempe utilisé (à 695°C).

1.2.3 - Radiocristallographie

Les essais radiocristallographiques ont été effectués à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre à compteur SIEMENS équipé d'un porte-échantillon tournant. Le rayonnement de la raie $^{\lambda}K\alpha_{1,2}$ du molybdène, excité sous 35 kV, 14 mA et filtré par une mince feuille de zirconium a été utilisé pour éviter d'exciter la fluorescence du fer et de l'antimoine. Les valeurs des coefficients massiques d'absorption (μ / ρ) sont respectivement égales à 38,48 cm^2/g ; 33,06 cm^2/g dans le cas du fer et de l'antimoine / 30 / (+). Les fentes employées étaient, côté source : 0,5° ; côté compteur : 0,05°.

Dans le cas des rayons X effectués à haute température, les essais ont été réalisés à l'aide d'un diffractomètre à compteur SIEMENS équipé d'un monochromateur et d'une chambre haute température. Ce type d'équipement / 31 / permet de suivre, pour une température donnée, la formation de phases stables ou métastables (++).

1.2.4 - Analyse thermique différentielle

Les essais d'analyse thermique différentielle ont été effectués à l'aide d'un appareil ADAMEL type ATD 63 modèle II / 32 /. Dans ce type d'appareillage les échantillons sont logés dans des petits creusets en alumine frittée avec doigt de gant interne, ce qui permet éventuellement d'aller jusqu'à la fusion. Les étalons de référence ont été choisis en molybdène en raison de la chaleur spécifique de ce matériau $C_{p(Mo)} = 0,061$ cal/gr/°C comprise entre celle du fer ($C_{p(Fe)} = 0,1075$ cal/gr/°C) et celle de l'antimoine ($C_{p(Sb)} = 0,049$ cal/gr/°C / 28 /). Les thermo-

---

(+) Nous remercions Monsieur MAEDER de l'E.N.S.A.M. de Paris de nous avoir permis d'utiliser un diffractomètre CGR GS 2000 équipé d'un monochromateur.

(++) Nous avons pu effectuer ces essais à la S.N.E.C.M.A. grâce à l'amabilité de Messieurs GELPI et GAUGET que nous remercions ici vivement.

couples de mesure de la température étaient en Pt/(Pt-Rh) 10 %. La force électromotrice différentielle, amplifiée par un préamplificateur LEEDS et NORTHRUP, et celle traduisant la température du four étaient transmises à un enregistreur MECI deux voies X_1 X_2 T. La sensibilité uniformément utilisée a été 1 μV ($\simeq$ 0,1°C) — 1,25 mm. La vitesse de chauffe et de refroidissement était de 300°C et l'atmosphère d'essai (statique) était de l'argon U ($\leq$ 10 ppm N_2 ; $\leq$ 10 ppm O_2).

1.2.5 - Thermomagnétométrie

Les essais ont été effectués dans un thermomagnétomètre CHEVENARD à aimant permanent dont le champ est d'environ 40 oersteds au niveau de l'échantillon. Dans cet appareil, l'échantillon placé dans un support en silice, est disposé dans le champ de l'aimant au cours de l'essai qui est effectué sous atmosphère dynamique d'hydrogène. La transformation ferromagnétique $\rightleftarrows$ paramagnétique, dont la température est repérée à l'aide de la dilatation d'un étalon de pyros 56 (Ni 85 %, Cr 8 %, W 4 %, Fe 3 %) a été enregistrée sur une plaque photographique.

Lorsqu'un échantillon para ou diamagnétique est placé dans un champ magnétique non uniforme, la force $\vec{F}$ qu'il subit est égale à :

$$\vec{F}_z = V \chi \vec{H} \frac{d\vec{H}}{dz}$$

où

- V : volume de l'échantillon
- χ : susceptibilité volumique
- $\vec{H}$: champ appliqué
- $\frac{d\vec{H}}{dz}$: gradient du champ magnétique dans la direction z

Pour des matériaux ferromagnétiques cette force devient :

$$\vec{F}_z = \frac{V \chi \vec{H} \frac{d\vec{H}}{dz}}{1 + K\chi}$$

où K est le facteur de forme dû à la présence du champ démagnétisant dans l'échantillon.

Dans ce cas, la susceptibilité χ étant grande, $\frac{\chi}{1 + K\chi}$ est voisin de 1/K ; la force F dépend alors essentiellement du produit du champ par le gradient du champ dans la direction z, du facteur de forme et du volume de l'échantillon. On peut donc étudier la transformation des phases ferromagnétiques $\rightleftharpoons$ paramagnétiques dans un alliage (la force exercée étant proportionnelle au volume et donc à la masse de la phase en question).

1.2.6 - Micrographie

La structure des échantillons frittés a pu être identifiée par examen métallographique après polissage mécanique classique suivi d'un polissage à l'alumine en suspension aqueuse. Le polissage électrolytique qui exacerbe les pores présents dans les frittés n'a pas été utilisé.

Différents réactifs ont été employés suivant la teneur en antimoine des échantillons.

Pour les faibles teneurs $\leq$ 5 % la structure est correctement révélée à l'aide du Nital à 4 %. Pour les teneurs plus importantes, nous avons employé soit le réactif proposé par PORTEVIN / 33 / :

KCl : 3 g
$CuCl_2$: 3 g
HCl : 1 cm^3
H_2O : 100 cm^3

soit une solution aqueuse de $FeCl_3$ / 34 / :

$FeCl_3$: 10 g
HCl : 30 cm^3
H_2O : 120 cm^3

1.2.7 - Microfractographie et analyse à la microsonde

Les essais microfractographiques ont été effectués sur des agglomérés, comprimés ou frittés, à l'aide d'un microscope à balayage électronique du type JSM U_3 équipé d'une microsonde de Castaing. Ce dispositif nous a permis de mesurer la répartition de l'antimoine dans les échantillons, la formation de différentes phases prévues par le diagramme d'équilibre afin de connaître leur composition exacte (+).

(+) Ces examens ont pu être effectués grâce à l'amabilité de Messieurs LEGRESSUS et MAURICE du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, que nous remercions vivement.

CHAPITRE II

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES
ETUDE DU FRITTAGE DU FER APRES UNE MONTEE EN TEMPERATURE PROGRAMMEE A 300° $C.h^{-1}$

Avant de faire un bref rappel bibliographique sur les mécanismes fondamentaux du frittage en phase solide, il nous paraît important de souligner l'importance de différents facteurs pouvant influencer de façon plus ou moins notable le frittage d'agglomérés. On peut facilement imaginer la complexité des lois régissant le frittage, compte tenu du nombre de paramètres pouvant chacun jouer un rôle important ; à savoir, en particulier :

a - Les caractéristiques de la poudre utilisée : forme, taille et distribution en taille des granules, pureté, état de rugosité de la surface des granules, coefficients de friction et de viscosité, constantes élastiques, présence de gaz adsorbés en surface ; ces différentes caractéristiques peuvent exercer un rôle notable lors de la mise en forme de l'échantillon et de son frittage.

b - Les caractéristiques de la compression effectuée à la température ambiante ou à chaud telles que : la valeur de pression mise en oeuvre, la densité à l'état non tassé, le mode de compression (uniaxial, isostatique ou par ultra-sons) ; ces divers paramètres doivent être précisés avant d'aborder l'étude du frittage proprement dit, si l'on désire contrôler les propriétés du matériau fritté.

c - Le frittage d'un poudre en système monophasé nécessite de choisir judicieusement la température et l'atmosphère dans laquelle le frittage sera effectué, ainsi que la durée convenable du traitement théorique.

Par ailleurs, dans le cas du frittage en système polyphasé, une des phases peut ou non passer à l'état liquide, cas du frittage en phase liquide. Les mécanismes contrôlant ce type de frittage sont différents de ceux mis en jeu lors du frittage en phase solide ; par ailleurs, ce processus a été beaucoup moins étudié que celui procédant uniquement en phase solide.

Avant de voir quels sont les mécanismes principaux régissant les lois du frittage, il est utile de comprendre un peu comment et pourquoi la compression initiale d'un aggloméré peut faire varier de façon importante l'état final atteint par ce même échantillon. Ce paramètre est finalement un de ceux qui exercent une influence prépondérante sur la densification des agglomérés et la porosité résiduelle des frittés obtenus.

II.1 - Etude de la compression - Différents stades

La compression a pour but d'assembler des particules de poudre contenues dans une matrice de façon à obtenir un aggloméré manipulable. Avant d'appliquer l'effort nécessaire, l'état de tassement réalisé dépend principalement des caractéristiques de la poudre (taille de grain, forme, densité, état de surface). Les granules de forme sphérique conduisent à des agglomérés plus compacts par suite des glissements ou roulements successifs qui permettent aux constituants du système d'occuper le moins de place possible. Lorsque la pression est appliquée, les propriétés inhérentes du matériau contrôlent l'évolution, c'est-à-dire que l'aptitude à la déformation et l'importance de la consolidation conditionnent le niveau de contrainte nécessaire pour que la déformation puisse se poursuivre / 35 /. Il est bien évident que si un matériau se consolide peu, une faible augmentation de la contrainte sera suffisante pour atteindre une déformation donnée, contrairement à ce qui se passe dans le cas d'un matériau qui se consolide davantage. D'après HUFFINE / 36 / la compression des poudres peut être divisée en différents stades :

- Glissement des particules (réarrangement transitoire),
- Compression élastique aux points de contacts entre particules,

- Déformation plastique aux mêmes points de contact, et formation de zones de contact entre granules,
- Accroissement des dimensions de ces zones,
- Déformation plastique des granules,
- Compression élastique globale de l'aggloméré.

Bien entendu, il est très difficile de distinguer ces différents stades les uns des autres car ils se produisent successivement au cours même de la mise en forme et, de ce fait, ils se chevauchent.

JAMES / 37 / estime qu'il existe seulement trois stades importants lors de la compression :

II.1.1 - Stade de réarrangement transitoire

Lors de ce stade, les particules glissent et se réarrangent en fonction de la force qui leur est appliquée, de la forme, de la dimension moyenne et de la distribution en taille des granules ainsi que du coefficient de friction de la poudre. HAUSNER / 38 / a même défini un index de friction égal au rapport existant entre la densité à l'état tassé (d_t) et la densité apparente (d_a) de la poudre avant tout tassement. Il est clair qu'un coefficient de friction élevé entre les particules conduit à une densité apparente faible et que le fait de tasser la poudre provoque un réarrangement des granules.

II.1.2 - Stade d'écoulement local et de fragmentation

Il est en général admis qu'une déformation plastique se produit lors de la compression des poudres métalliques. Les zones de contact formées dépendent alors de la pression appliquée et de la plasticité du métal.

Certains auteurs / 39 - 40 / ont trouvé que l'application de fortes pressions peut même conduire à une fragmentation importante des granules.

II.1.3 - Stade de compression massive

Ce stade suit le stade de fragmentation. Les particules ne peuvent plus changer de position relative, du fait qu'il n'existe plus beaucoup de place disponible. La pression appliquée est alors quasi-hydrostatique et la densité obtenue est d'autant plus élevée que la pression est elle-même plus forte et qu'elle est maintenue plus longtemps sur l'échantillon. C'est lors de ce stade que la présence des gaz piégés entre les granules peut créer de très fortes pressions internes, du fait que les pores ne sont plus interconnectés.

II.2 - Forces agissant au sein d'un aggloméré de poudre

Considérons maintenant qu'elles peuvent être les forces s'exerçant dans un aggloméré entre les granules qui sont en contact ou très voisins les uns des autres après compression. JONES / 41 / estime que des forces de Van der Waals existant entre les granules jouent un rôle important, ce qui donne probablement lieu à un réarrangement des granules lors des premiers stades de frittage. De même ASHBY / 42 / admet que ce sont les forces de Van der Waals qui peuvent rendre compte d'une adhésion entre granules. Les énergies associées à ces forces, qui sont en général de l'ordre de 2 eV/at.gr dans les éléments formant des liaisons de type métallique, ionique ou covalent, sont encore plus faibles (de l'ordre de 0,1 eV/at.gr) lorsque les surfaces des granules sont recouvertes de couches d'oxyde ou d'autres composés (comme c'est généralement le cas). On ne sait malheureusement pas si les forces de Van der Waals qui tendent à agglomérer des particules d'argent précipitées à partir de solutions aqueuses / 43 / ou celles qui tendent à rapprocher des granules de cuivre de façon à éliminer la porosité à la température ambiante / 44 /, sont suffisantes pour permettre une densification ultérieure. BULLOUGH / 45 / estime que ces forces sont capables de résorber les très petits pores durant les tout premiers stades du frittage. Il les compare aux forces de tension superficielle pouvant engendrer un rapprochement des granules et il montre que ces dernières forces ne sont prépondérantes qu'à un stade ultérieur du frittage.

Dans le cas de granules de surface parfaitement propre, ASHBY / 42 / admet que l'adhésion entre granules s'effectue sous l'action de forces interatomiques. De même, EASTERLING et THOLEN / 46 / estiment qu'un aggloméré de poudre présente, après compression, une certaine cohésion due à des forces de liaison métallique pouvant être à leur tour la force motrice de diffusion lorsque l'aggloméré subit un traitement thermique. Ces forces peuvent même être parfois suffisantes pour conduire à la formation de ponts à la température même de compression.

On ne connaît pas avec précision, même à l'heure actuelle, l'ordre de grandeur des forces s'exerçant entre particules d'un aggloméré après que l'effort de compression ait été relâché. Les modèles théoriques actuels ne tiennent pas compte des contraintes résiduelles s'exerçant au sein de l'échantillon, lesquelles varient suivant la valeur de la pression initiale, et peuvent jouer un rôle important au début du premier stade du frittage.

II.3 - Etude du frittage - Différents stades

Ainsi qu'il a été précisé dans l'introduction, le frittage est un processus de densification des poudres dû à un développement de la zone de contact entre granules, au cours duquel les propriétés de l'échantillon tendent à se rapprocher de celles du même matériau à l'état massif. La force motrice de ce mécanisme est la diminution de l'énergie libre de surface du système.

Au cours du frittage, la surface des granules diminue par suite de la formation des ponts et cette énergie décroît ; elle ne peut donc plus jouer un rôle prépondérant tout au long de la densification. (KUCZYNSKI / 47 / a en effet montré que cette énergie était de l'ordre de 10 calories seulement dans le cas d'une mole de poudre de cuivre de 1 μm de diamètre moyen).

Il existe donc d'autres forces motrices liées à la présence de défauts ponctuels ou linéaires (gradient de lacunes ou densités de dislocations) - distincts des champs de contraintes internes résultant de la compression ou des forces de tensions superficielles - qui peuvent faire évoluer le système. Les lacunes, en excès,

s'éliminent progressivement pendant le frittage, par un mécanisme diffusionnel se développant soit en surface, soit en volume, soit aux joints de grains, lesquels jouent le rôle de puits de lacunes.

On divise généralement le frittage en trois stades :

- Le premier stade se caractérise par la formation de zones de raccordement entre granules au contact, ou par l'élargissement des aires de contact formées lors de la compression. Ce stade se poursuit approximativement jusqu'à un retrait linéaire de l'ordre de 5 % / 48 /.

- Le second stade se caractérise par un grossissement du grain et une tendance à la sphéroïdisation des pores. Pour autant ceux-ci demeurent interconnectés au sein de la matrice et il sont toujours intersectés par des joints de grains.

- Le troisième stade de frittage est celui où les pores sensiblement sphériques se trouvent isolés les uns des autres et ne sont plus intersectés par des joints de grains. Ils peuvent diminuer en taille et théoriquement s'éliminer, ce qui permettrait d'atteindre la densité théorique du matériau.

D'après COBLE / 49 / il existerait un stade final, distinct du troisième stade, lorsqu'un grossissement discontinu du grain a lieu avant que la porosité ait été complètement éliminée. Lors de ce stade, généralement dénommé stade de recristallisation secondaire, la majorité des pores sont sphériques mais souvent localisés loin des joints de grains qui ont migré par suite du grossissement du grain et ne peuvent donc plus s'éliminer aussi facilement que lors du stade final du frittage.

Nous ne décrirons pas les deux derniers stades du frittage car, dans notre étude, nous nous sommes surtout intéressés au premier stade et aux phénomènes pouvant le précéder.

II.4 - Bref rappel historique des théories - Etude du premier stade

En 1937 JONES / 41 / résumait ainsi les travaux publiés jusqu'alors :

- Les forces conduisant à une adhésion des particules sont des forces de Van der Waals, alors que celles conduisant à un retrait sont des forces dues à des tensions superficielles.

- La déformation plastique intervient lors du frittage et l'augmentation de la plasticité des métaux avec la température est une des raisons de l'augmentation de retrait.

- Les gaz adsorbés, ou piégés lors de la compression, jouent un rôle important.

En 1946 RHINES / 50 / indiquait que :

- Les contacts entre granules peuvent se développer même à la température ambiante.

- Le grossissement de grain au sein des frittés est essentiellement limité par la taille initiale des granules dans les premiers stades du frittage ; de plus, la température à laquelle s'opère le grossissement du grain est indépendante des conditions de mise en forme initiale ; en effet, ce phénomène de grossissement n'intervient de façon importante que lors du troisième stade du frittage, alors que les contraintes introduites lors de la compression ont été éliminées bien auparavant.

- Aux températures élevées le transport de matière s'effectue par des mécanismes de diffusion ou d'écoulement plastique.

Par la suite, PINES en 1946 / 51 /, puis SHALER en 1949 / 52 /, ont supposé que le frittage pouvait être expliqué en termes de fluage du type Herring-Nabarro, sous réserve que les sources et puits de lacunes soient au maximum de l'ordre de 0,01 cm de diamètre. L'influence des dislocations sur le frittage a été considérée depuis fort longtemps (1949) par MAC KENZIE et SHUTTLEWORTH / 53 /. Mais, on peut estimer que la base des théories du frittage est donnée par une publication de FRENKEL en 1945 / 54 /. Ce dernier a établi une expression tenant compte

du taux de coalescence entre deux gouttes sous l'action de la tension superficielle. Il a suggéré que la matière constituant les particules pouvait, à la température de frittage, s'écouler comme dans le cas des fluides Newtoniens.

Plus tard, KUCZYNSKI / 55 , 56 , 57 /, CABRERA / 58 /, HERRING / 59 /, ALEXANDER et BALUFFI / 60 /, SCHWED / 61 /, KINGERY et BERG / 62 /, COBLE / 63 /, JOHNSON et al. / 64 , 65 , 66 / ont proposé différents mécanismes de frittage basés sur des processus diffusionnels. Ces auteurs ont étudié différents modèles permettant de suivre l'évolution de la croissance des ponts, l'organisation des joints de grains dans les zones de contacts et, enfin, l'élimination des pores : modèles bisphères, bille reposant sur une surface plane, ou fils enroulés sur un mandrin ou torsadés entre eux.

Ces différents auteurs ont suggéré différents mécanismes pour rendre compte de la croissance des ponts (figure 12).

Dans le cas d'un mosèle bisphère, ces mécanismes sont de deux types / 67 / :

- Mécanismes s'accompagnant d'un rapprochement des centres des sphères

  a - Ecoulement visqueux

  b - Diffusion en volume

  c - Diffusion intergranulaire

- Mécanismes ne donnant pas lieu à un rapprochement des centres

  d - Evaporation condensation

  e - Diffusion superficielle

  f - Diffusion en volume

Considérons brièvement les différents mécanismes évoqués ci-dessus :

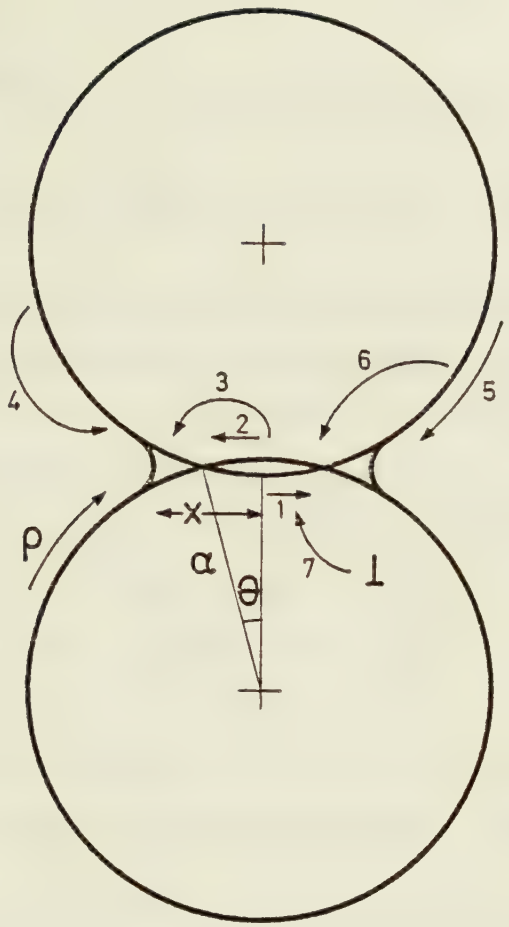


Fig. 12 - Différents mécanismes de frittage possibles.

1) Ecoulement visqueux à partir de la zone de contact vers le pont, par recouvrement des sphérules avec redistribution de la matière contenue primitivement dans les calottes sphériques qui s'interpénètrent.

2) Diffusion intergranulaire au sein du joint de grain vers la surface latérale du cou.

3) Diffusion en volume à partir du joint de grain vers la surface latérale du cou.

4) Evaporation-condensation à partir de la surface des granules vers le cou.

5) Diffusion superficielle à partir de la surface des granules vers le cou.

6) Diffusion en volume à partir de la surface des granules vers le cou.

7) Diffusion en volume par montée de dislocations vers la surface latérale du cou.

II.4.1 - Modèle des sphères sécantes

a) Mécanisme d'écoulement visqueux ou plastique

Ce mécanisme se développe sous l'effet de contraintes de tensions créées en surface du fait des différences de courbure existant entre la zone de raccordement et les régions limitrophes. Un pont se forme par suite d'un écoulement visqueux du type Newtonien, qui se produit sous l'effet d'un cisaillement proportionnel au gradient de vitesse de déformation :

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}$$

Dans cette relation σ est la contrainte de cisaillement, η la viscosité du matériau et ϵ la déformation créée à la suite du cisaillement.

Si l'on admet que l'énergie nécessaire à la formation du cou dépend de la diminution de surface des deux calottes sphériques disparaissant par interpénétration des sphères, compensée par l'énergie absorbée par la création de la surface latérale S du pont, on peut écrire :

$$\int E\, dt = \int \gamma\, dS$$

(E étant l'énergie mise en jeu par unité de temps).

FRENKEL / 54 / a été le premier à calculer la valeur de cette énergie, qu'il a trouvée égale à :

$$E \simeq \frac{4}{3} \pi r^3 \eta \left(\frac{d\theta^2}{dt}\right)^2$$

dans laquelle θ est l'angle indiqué sur la figure 12

Si l'on assimile S à la surface des deux calottes sphériques qui disparaissent par recouvrement des sphères, un calcul approximatif simplifié montre que

l'on aboutit à une relation du type :

$$\frac{x^2}{a} = \left(\frac{3\gamma}{\eta}\right) . t \qquad (1)$$

Cette équation rend compte du grossissement du cou en fonction du temps, γ étant l'enthalpie libre superficielle spécifique et t le temps de frittage.

On peut établir une relation analogue à la relation (1) dans le cas de l'écoulement plastique ; cependant MACKENZIE et SHUTTLEWORTH / 53 /, ainsi que KUCZYNSKI / 47 /, estiment - à la suite de leurs expériences - que l'écoulement plastique a peu de chances d'intervenir lors du frittage, ce qui est en désaccord avec les observations de SHALER / 52 /.

b) Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme suppose que la croissance du pont est due à un flux d'atomes provenant de la masse des sphères (ou plus exactement des régions voisines de la surface convexe de ces sphères) et s'écoulant en volume vers le pont ; ce flux est initié par le transfert des lacunes présentes en léger excès au voisinage de la surface concave du pont.

La première loi de Fick relie le flux de lacunes au coefficient D_v de diffusion en volume des lacunes et au gradient de concentration de l'espèce mobile (lacune dans le cas présent), soit :

$$J = - D_v^{\square} \frac{\partial C}{\partial x}$$

D'après l'équation de Thomson on peut évaluer / 68 / la sursaturation en lacunes à :

$$\frac{\Delta C}{C_o} = \frac{\gamma \Omega}{KT} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{x}\right)$$

où

γ = tension superficielle

C_o = concentration de lacunes à l'équilibre au sein du réseau

Ω = volume atomique $\simeq$ volume d'une lacune

ρ , x = rayons de courbure principaux au point M de la surface latérale du pont

x étant très supérieur à ρ au début du frittage $\frac{1}{x}$ peut être négligé devant $\frac{1}{\rho}$.

Le gradient de concentration $\frac{\partial C}{\partial x}$ peut être pris de l'ordre de $\frac{\Delta C}{\rho}$ (car la distance moyenne du transport de matière par diffusion en volume est de l'ordre du rayon de courbure ρ .

La vitesse de la croissance du cou sera donc donnée par :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\pi}{4} \frac{D_V \gamma \Omega}{kT \rho^2}$$

D_V étant le coefficient d'autodiffusion en volume.

D'après / 69 / si on remplace

$$\rho \quad \text{par} \quad \frac{x^2}{4a} \quad , \quad V \text{ par } \frac{\pi x^4}{8a} \quad \text{et} \quad S \text{ par } \frac{\pi^2 x^3}{2a} \qquad (2)$$

(a étant le rayon des sphères)

on obtient après intégration :

$$\frac{x^5}{a^2} = \left(\frac{20 \pi D_V \gamma \Omega}{kT}\right) t \qquad (3)$$

Comme il a été signalé précédemment, cette valeur est obtenue en considérant que la symétrie du système diffusionnel est cylindrique et non sphérique (hypothèse considérée par KUCZYNSKI / 70 /).

c) Mécanisme de diffusion intergranulaire

De nombreuses expériences ont montré qu'il se forme souvent un joint de grain dans la zone de raccordement créée entre deux granules. Par voie de conséquence les lacunes en excès présentes au voisinage de la surface latérale du pont (partie concave) vont migrer vers le joint de grain et, en échange, des atomes prélevés dans le joint diffuseront en sens inverse et contribueront à l'édification du pont. Le joint de grain peut donc être considéré comme un puits de lacunes que l'on assimile à un disque de rayon x et d'épaisseur δ_j.

Le volume V, la surface S du pont, ainsi que le rayon de courbure ont été évalués par / 69 / ; si l'on admet que la variation de volume du pont en fonction du temps est égale à $\frac{dV}{dt} = J.S.\Omega$ et que le gradient de concentration est de l'ordre de $\frac{\Delta C}{x}$, on arrive, après intégration / 67 /, à l'expression :

$$\frac{x^6}{a^2} = 96 \left(\frac{D_j \delta_j \gamma \Omega}{kT}\right) t \qquad (4)$$

dans laquelle D_j est le coefficient d'autodiffusion intergranulaire.

II.4.2 - Modèle des sphères tangentes

d) Mécanisme d'évaporation-condensation

Dans ce type de mécanisme, il s'établit un transfert d'atomes par phase gazeuse, depuis la surface des sphères vers la surface latérale du pont ; ce processus est dû au fait qu'il existe un gradient de pression de vapeur entre deux points d'une surface où les rayons de courbure sont respectivement différents.

La pression de vapeur en un point d'une surface courbe varie comme l'indique l'équation de Thomson :

$$\text{Log}\ \frac{P_1}{P_o} = \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho}\right)$$

Dans cette équation : P_o est la pression de vapeur à l'équilibre en un point d'une surface plane, P_1 est la pression de vapeur à l'équilibre au voisinage d'un point d'une surface courbe admettant localement pour rayons de courbure principaux x et ρ et Ω_m est le volume molaire.

Comme l'écart entre P_1 et P_o est faible, on peut écrire :

$$\text{Log } \frac{P_1}{P_o} \simeq \frac{\Delta P}{P_o}$$

Parallèlement ρ est très petit par rapport à x ; on obtient donc :

$$\Delta P \simeq - \frac{\gamma \Omega_m}{RT} \cdot P_o$$

Il existe donc un défaut de pression au voisinage d'une surface concave, et au contraire un excès de pression a proximité d'une surface convexe. Par conséquent un transport de matière, par le truchement de la phase vapeur, va s'effectuer vers la surface concave du pont qui contribuera à son édification. La variation du volume de ce pont en fonction du temps sera égale à :

$$\frac{dV}{dt} = S \cdot \frac{m}{d}$$

Dans cette relation, m désigne la quantité de matière condensée par unité de surface et de temps, d la masse volumique de cette matière ; d'autre part, l'équation de Langmuir permet de calculer la valeur de m évaporée au voisinage de la surface convexe :

$$m \simeq \alpha \, \Delta P \left(\frac{M}{2 \pi RT} \right)^{1/2} \quad g/cm^2 . sec$$

dans laquelle α est une constante de l'ordre de l'unité.

En appliquant les valeurs de / 69 / dans lesquelles

$$V = \frac{\pi x^4}{2a} \qquad S = \frac{\pi^2 x^3}{a} \qquad \rho = \frac{x^2}{2a} \tag{5}$$

on aboutit à la relation

$$\frac{x^3}{a} = \frac{3 \pi \gamma P_o \Omega_m}{d R T} \left(\frac{M}{2 \pi R T}\right)^{1/2} t \tag{6}$$

Ce mécanisme nécessite d'opérer à température suffisamment élevée de façon que la pression de vapeur, et donc le transfert en phase gazeuse, soient appréciables.

e) Mécanisme de diffusion superficielle

Ce mécanisme est généralement prépondérant au début du frittage et aux basses températures (de l'ordre de $0,2\ T_{fusion}$ / 71 /). Il est basé sur une migration superficielle des lacunes excédentaires au voisinage de la surface du pont vers des régions voisines (surfaces libres des sphérules) ; en sens inverse, des atomes migrent dans cette même couche superficielle dont l'épaisseur δ_S est de l'ordre de grandeur du diamètre atomique. La section droite de cette zone est égale à

$$S = 2 \pi x \delta_S$$

La variation de volume du pont est donc donnée par la relation $\frac{dV}{dt} = J.S.\Omega$ dans laquelle le flux est fonction d'un gradient pris égal à $\frac{\Delta C}{\rho}$.

Le calcul montre que la loi reliant la croissance du rayon du pont au temps est, dans ces conditions, exprimée par :

$$\frac{x^7}{a^3} = 56 \left(\frac{D_S \delta_S \gamma \Omega}{kT}\right) t \tag{7}$$

f) Mécanisme de diffusion en volume

Comme les autres mécanismes, celui-ci est basé sur le fait qu'il existe un excès de lacunes près de la surface latérale du pont ; si ces lacunes diffusent en volume vers la surface libre des sphères, il existe donc un flux d'atomes en sens inverse qui va permettre au pont de s'édifier.

Pour effectuer le calcul, on suppose que le flux de lacunes s'établit entre deux cylindres coaxiaux de rayons $R_1 = \rho$ et $R_2 = a$ et que les concentrations de lacunes à la surface de ces cylindres sont égales à $C_1 = C_o + \Delta C$ et $C_2 = C_o$.

La variation de volume du pont par unité de temps est toujours égale à $\frac{dV}{dt} = J.S.\Omega$ mais le gradient qui intervient dans l'expression de J est désormais pris égal à $(\frac{\partial C}{\partial R})_\rho$. Sa valeur, calculée à partir de l'expression classique de C en fonction de R (diffusion en système cylindrique) est la suivante :

$$(\frac{\partial C}{\partial R})_\rho = - \frac{\Delta C}{\rho \, \mathrm{Log} \frac{a}{\rho}}$$

avec $\mathrm{Log} \frac{a}{\rho} = 4$ (cette valeur a été calculée à partir de mesures expérimentales effectuées par ELYARD / 72 /).

Si on applique maintenant les relations (5), on arrive facilement à montrer que la loi reliant le rayon x au temps est de la forme :

$$\frac{x^5}{a^2} = \frac{5}{2} \left(\frac{\pi \, D_V \, \gamma \, \Omega}{kT} \right) t \qquad (8)$$

II.5 - Bilan et hypothèses récentes

L'analyse des différents mécanismes de frittage montre donc que, quelle que soit l'hypothèse considérée, la loi reliant la croissance du pont au temps est invariablement du type :

$$\frac{x^n}{a^m} = F(T)\ t$$

x : rayon du cou, a : rayon du granule.

Cette expression permet, grâce aux exposants n et m caractéristiques, de déterminer quel est le mécanisme de frittage prépondérant à une température donnée. En fait, la détermination exacte du mécanisme mis en jeu est assez délicate, car souvent un ou plusieurs mécanismes contribuent à la densification ; d'autre part, les modèles théoriques sont loin de la réalité en raison du fait que des changements successifs affectent la géométrie du système lors du frittage.

Le Tableau II rassemble les différentes équations obtenues par divers auteurs dans le cas des mécanismes cités précédemment.

Il existe par ailleurs, des études plus récentes dans lesquelles il est avancé que le transport de matière lors du frittage s'effectue par montée des dislocations / 73 , 74 , 75 , 76 /.

D'autres études / 77 , 78 / contestent par contre le rôle des dislocations lors du processus de densification. Enfin, un autre groupe d'auteurs montre que la formation des cous peut être asymétrique en raison, soit :

- d'une distribution en taille des granules / 84 /,
- d'un léger écart à la sphéricité des granules / 84 /,
- d'une anisotropie de l'énergie libre de surface / 79 /,
- d'un environnement non uniforme des granules entraînant une distribution de contraintes au voisinage du cou / 78 , 79 , 81 /.

TABLEAU II

Equations de formation des cous $\frac{x^n}{a^m} = F(T)\ t$

Mécanisme de frittage	Auteurs	Référence	n	m	Equation de retrait
luage visqueux	Frenkel	54	2	1	$\frac{x^2}{a} = (\frac{3\gamma}{4\eta})\ t$
luage plastique	Lenel	73	2	1	
vaporation condensation	Kuczynski	70	3	1	
	Pines	96	7	3	$\frac{x^3}{a} = (\frac{3\pi\gamma\Omega\ (\frac{M}{2\pi RT})^{1/2}}{d\ KT}\ p_o)\ t$
	Kingery et Berg	8	3	1	
	Hobbs et Mason	106	5	2	
	Cizeron	67	3	1	
iffusion en volume	Johnson	66	5	2	$\frac{x^5}{a^2} = (\frac{75\ D_v\ \gamma\ \Omega}{kT})\ t$
	Johnson	66	4,12	1,12	
	Kingery et Berg	8	5	2	
	Cabrera	58	5	2	
	Kuczynski	47	5	2	$\frac{x^5}{a^2} = (\frac{15\ \pi\ \gamma\ V_o\ D_V}{4\ RT})\ t$ (adhésion) et $(\frac{40\ \pi\ \gamma\ V_o\ D_V}{RT})\ t$ (retrait)
	Rockland	107	5	2	$\frac{x^5}{a^2} = (\frac{20\ D_V\ \gamma\ \delta^3}{KT})\ t$ (adhésion)
	Rockland	107	4	1	$(\frac{16\ D_V\ \gamma\ \delta^3}{KT})\ t$ (retrait)
	Pines	96	4	1	
	Cizeron	67	5	2	$\frac{x^5}{a^2} = (\frac{5\pi}{2}\ \frac{D_V\ \gamma\ \Omega}{KT})\ t$ (adhésion) et $(\frac{20\ \pi\ D_V\ \gamma\ \Omega}{KT})\ t$ (retrait)
	Coble	63	4	2	

TABLEAU II (suite)

Diffusion intergranulaire	Coble Cizeron	63-67	6	2	$\frac{x^6}{a^2} = \left(\frac{96\, D_i\, \delta_i\, \gamma\, \Omega}{KT}\right) t$
	Rockland	107	6	2	$\frac{x^6}{a^2} = \left(\frac{48\, D_i\, \sigma\, \delta^4}{\pi\, KT}\right) t$
	Johnson	66	6,22	2,22	$\frac{x^6}{a^2} = \left(\frac{114\, \gamma\, \Omega\, D_i}{KT}\right) t$
	Johnson, Clarke	65	6,3	2,3	
Diffusion superficielle	Kuczynski	70	7	3	$\frac{x^7}{a^3} = \left(\frac{56\, D_S\, \sigma\, \delta^4}{KT}\right) t$
	Rockland	107	7	3	$\frac{x^7}{a^3} = \left(\frac{34\, D_S\, \sigma\, \delta^4}{KT}\right) t$
	Nichols et Mullins	108	7	3	
	"	108	6	2	
	Cabrera	58	5	2	
	Schwed	61	5	2	
	Schwed	61	3	1	
	Cizeron	67	7	3	$\frac{x^7}{a^3} = \left(\frac{56\, D_S\, \delta_S\, \gamma\, \Omega}{KT}\right) t$

Ces contraintes sont susceptibles de donner lieu à un réarrangement des granules / 82 , 83 , 41 / (mis en évidence en microscopie électronique) par une légère relation ($\leq 5°$) d'un granule par rapport à l'autre / 79 , 80 , 81 /, ce qui donne lieu à un retrait / 84 , 85 , 86 /.

Les différents modèles évoqués précédemment conduisent à des équations reliant x (rayon du cou), au temps ; il est facile d'en déduire (du moins dans le cas des mécanismes basés sur le modèle des sphères sécantes), les expressions correspondantes reliant le rapprochement des centres des sphères (c'est-à-dire le retrait engendré par rapport au temps) : de cette façon il est possible de transposer les raisonnements au cas des agglomérés pratiquement mis en oeuvre et étudiés.

Dans des publications récentes, JOHNSON et al. / 87 , 88 , 64 / proposent une méthode permettant de corriger les lois théoriques de frittage en tenant compte de la variation de longueur de l'échantillon en fonction du temps ainsi que du réarrangement des particules au début du frittage.

Plus récemment ASHBY / 42 / a tracé des diagrammes de frittage en fonction de la température, du rayon du cou et de la taille des granules. Il a déterminé des "limites de domaine" et a évalué le mécanisme prépondérant ainsi que la vitesse de frittage résultant de la conjugaison de plusieurs mécanismes agissant simultanément. Bien entendu ces diagrammes ne sont valables que dans la mesure où les équations de frittage connues jusqu'à nos jours sont elles-mêmes correctes.

II.6 - Différents types d'essais visant à établir expérimentalement les mécanismes contrôlant le premier stade du frittage

Plusieurs types d'études ont été effectués afin de déterminer les mécanismes de frittage qui sont prépondérants lors du premier stade.

Certains auteurs ont mesuré la croissance des zones de raccordement en fonction du temps, soit entre particules sphériques posées sur une surface plane

/ 70 /, soit entre fils torsadés sur un mandrin / 89 , 90 /, soit entre les granules sphériques constituant un aggloméré / 62 / . D'autres auteurs ont choisi d'étudier la variation de différentes propriétés en fonction du temps et ont évalué une énergie d'activation pouvant servir à déterminer le mécanisme de frittage prépondérant. Parmi eux, DUWEZ / 91 / a étudié les variations de densité, BOCKSTIGEL / 92 / la charge de rupture, CIZERON / 93 / le retrait, DIETZE / 94 / le retrait ainsi que les variations des rayons de courbure des pores.

Dans le cas où les essais expérimentaux sont effectués sur des modèles simples, il est facile de vérifier les équations théoriques de façon à préciser, en accord avec les énergies d'activation obtenues, la nature des phénomènes mis en jeu.

Cependant, il est plus difficile de savoir si les conditions géométriques simples posées pour établir les modèles théoriques peuvent encore être valables dans le cas d'agglomérés de poudre utilisés couramment pour étudier le frittage. Il existe, en effet, dans les agglomérés une distribution en taille et en forme des granules conduisant à un état initial différent pour chaque type de poudre . L'état de la rugosité de surface de la poudre est également un facteur susceptible d'influencer de façon notable l'évolution de la propriété étudiée en fonction du temps.

Parmi les divers mécanismes proposés par les auteurs dans le cas du frittage des poudres, de billes ou autres systèmes, on peut retenir comme mécanisme prépondérant la diffusion en volume / 60 , 62 , 95 /, la diffusion intergranulaire / 7 , 63 , 64 , 65 / et la diffusion superficielle / 68 , 97 /.

II.6.1 - Rappel des études de frittage effectuées sur la poudre de fer après une mise en température programmée

FISCHMEISTER et ZAHN / 97 / ont étudié le frittage du fer en utilisant un modèle de fils bobinés sur un mandrin du même matériau. Ces auteurs ont confirmé que les lois régissant le premier stade du frittage sont du type :

$$\frac{x^P}{r^q} = K_1 \, t$$

Dans le cas d'agglomérés de poudres de fer d'origine ex-carbonyle CIZERON / 7 /, puis BACMANN / 98 / expriment la loi reliant le retrait au temps sous la forme classique :

$$\frac{\delta L}{L_o} = K t^n$$

où

L_o = longueur initiale de l'échantillon

δL = retrait au temps t

En fait, quelle que soit la méthode utilisée pour étudier le frittage (croissance des zones de raccordement des modèles de billes, de fils ou bien densification des agglomérés) les résultats obtenus sont comparables ; en effet, les paramètres x et δL sont reliés, dans le cas des particules sphériques de mêmes dimensions, par la relation simple suivante :

$$\frac{\delta L}{L_o} = \frac{1}{4} \left(\frac{x}{r}\right)^2$$

Les valeurs trouvées pour l'exposant n varient entre 0,28 et 0,33 tandis que celles des énergies d'activation Q calculées à partir des courbes de retrait expérimentales en fonction du temps varient entre 30 et 78 Kcal/mole comme le montre le Tableau III.

Dans un récent travail, BACMANN / 98 / a évalué l'énergie d'activation du mécanisme mis en jeu par la méthode de DORN / 99 / (dite aussi méthode des vitesses) et a conclu à l'intervention d'un mécanisme de diffusion intergranulaire durant le premier stade du frittage.

Les études citées précédemment montrent des divergences quant à la nature des mécanismes rendant compte du premier stade de frittage (mécanisme de diffusion superficielle / 97 /, intergranulaire / 113 /, en volume / 111 /).

TABLEAU III

n	$Q_{Fe\ \alpha}$ (Kcal/ mole)	$Q_{Fe\ \gamma}$ (Kcal/ mole)	Mécanisme de diffusion	Méthodes directes	Méthodes indirectes	Références
	77,2	48	Volume		Radiotraceurs	Mehl, 1948 /109/
	73,2	74,2	"		"	Mehl, 1950 /110/
	59,7	67,9	"		"	Cohen, 1951 /111/
0,20	78		"	Dilatométrie		Cizeron, 1957 / 7 /
0,33	54					
0,40		69				
		72	"	Propriétés mécaniques		Bockstiegel, 1963 / 10 /
		30-35	Intergranulaire		Gravage thermique	Cole, 1954 /112/
0,33	37		"	Dorn		Bacmann, 1969 /98/
0,33	41		"	Dilatométrie		Bacmann, 1969 /98/
0,33	36		"	"		Cizeron, 1955 /113/
0,25-0,36	30		"	"		Behar, 1975 /114/
	30	36,7	"		Radiotraceurs	Guiraldenq, 1962 /115/
	41,5	38	"		"	James, 1965 /116/
	45	41	"		"	Leymonie, 1968 /117/
0,28	61		Superficielle		Gravage thermique	Fischmeister, 1966 /97/

Par ailleurs, pour notre part nous avons effectué quelques essais par la méthode des vitesses, mais les résultats que nous avons obtenus ne nous semblent pas très significatifs. Il existe, en effet, une erreur importante due à la stabilisation en température du four, de sorte que l'extrapolation des tangentes à la courbe expérimentale de retrait (aux points correspondant aux températures T_1 et $T_2 = T_1 + \Delta T$) est assez sujette à caution. Il nous a donc semblé nécessaire de reprendre l'étude du frittage du fer de façon à pallier les incertitudes affectant l'origine des courbes isothermes obtenues par dilatométrie.

Dans le cas du frittage des agglomérés de poudre de fer d'origine ex-carbonyle étudiés par analyse dilatométrique, les résultats trouvés pour les valeurs de n, K et Q dépendent évidemment de la détermination de l'origine de chaque courbe isotherme. Or, en raison des montages expérimentaux utilisé, qui ne permettent pas en général d'effectuer une mise en température instantanée (les vitesses de chauffe s'échelonnant entre 300 et 600°C h^{-1}) / 7 , 98 /, il existe deux incertitudes importantes sur la connaissance de l'origines dues :

- d'une part, à la durée nécessaire à la stabilisation de la température choisie comme température de traitement isotherme,
- d'autre part, au retrait acquis pendant la chauffe jusqu'à la température de maintien isotherme T_i (ce qui entraîne un état initial différent pour chaque T_i).

II.6.2 - Conditions expérimentales utilisées

Les caractéristiques de la poudre de fer, le mode de compression ainsi que l'appareillage utilisé ont été précisés dans le Chapitre I.

Divers essais en condition isotherme ont été effectués en phase α entre 475°C (température légèrement supérieure à celle du seuil apparent de frittage, soit 470°C) et 850°C. Les agglomérés ont été chauffés uniformément à la vitesse de 300°C.h^{-1} jusqu'aux différentes températures de maintien retenues.

La courbe dilatométrique anisotherme enregistrée à forte amplification (A = 1 530) durant le chauffage d'un aggloméré montre qu'il se produit successivement divers phénomènes (figure 13). La figure 14.a représente, d'une part, la courbe expérimentale (0 A B C D), d'autre part, la courbe (0 A' B' C' D') obtenue en rajoutant la dilatation de l'alumine. Cette dernière courbe traduit donc strictement le comportement de l'aggloméré. Elle se décompose en :

- un premier phénomène expansionnel quasi-linéaire 0 A' qui représente la dilatation (croissant en fonction de la température) des granules de fer en simple contact mécanique.

- une contraction A' B' (entre 320° et 340°C) ; cette contraction n'est pas observée lors d'un deuxième cycle effectué sur le même échantillon (figure 14.b), ou lors d'un premier cycle effectué sur un échantillon ayant été préréduit sous atmosphère d'hydrogène pendant deux heures à 350°C. Cette anomalie correspond en fait à la réduction des oxydes localisés à la surface des granules de poudre / 17 / et aussi à un départ de carbone sous forme de méthane / 19 /.

- une seconde expansion B' C' entre 350 et 450°C environ, qui correspond à nouveau à la dilatation thermique normale de l'aggloméré. Une analyse microcalorimétrique, effectuée conjointement dans cet intervalle de température, révèle qu'à partir de 375°C, il se produit en fait une décomposition du carbure Fe_3C contenu dans la poudre, ce qui entraîne la mise en solution de l'impureté carbone / 19 /.

- une contraction C' D', à partir de 450°C, qui devient d'autant plus notable que la température croît : il s'agit là du début du phénomène de frittage tel qu'il est apprécié par la méthode dilatométrique compte tenu de l'amplification utilisée. En fonction de la valeur de la température "seuil apparent" de frittage, la première courbe isotherme a été enregistrée à 475°C.

Les retraits dûs au frittage ont été uniformément enregistrés pendant une durée de 48 heures dans le sens normal à la direction de compression (direction selon laquelle la valeur absolue du changement dimensionnel est maximale / 7 /).

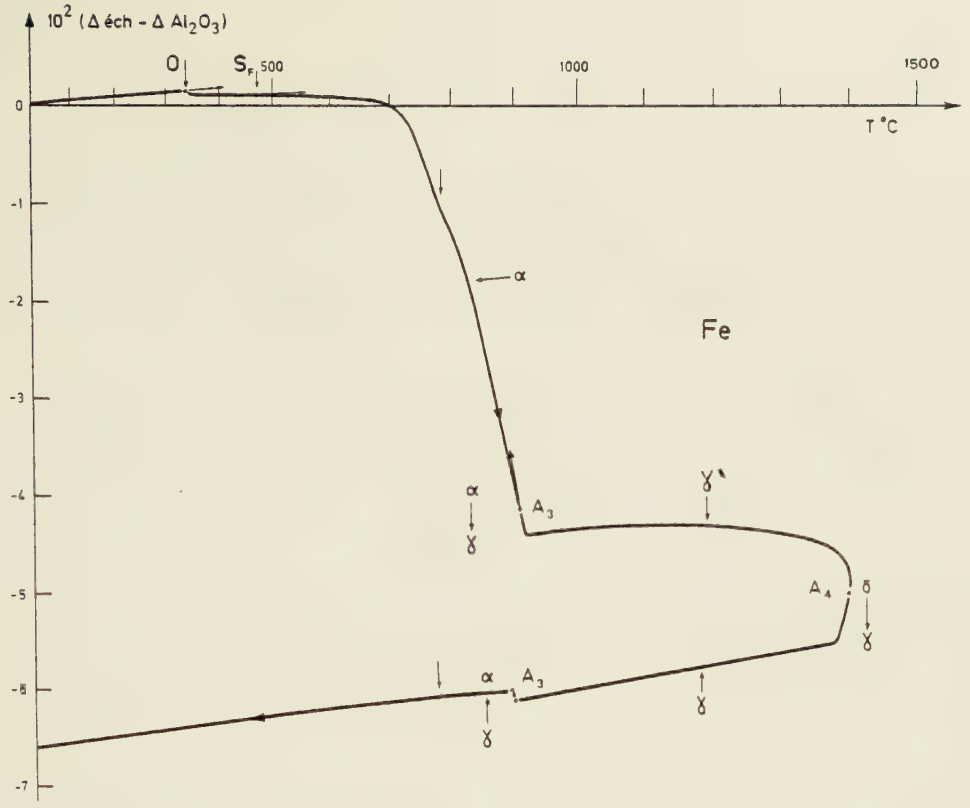


Fig.13 - Courbe dilatométrique obtenue à partir d'un aggloméré de fer d'origine ex-carbonyle (p_c = 5t/cm^2) sous atmosphère d'hydrogène.

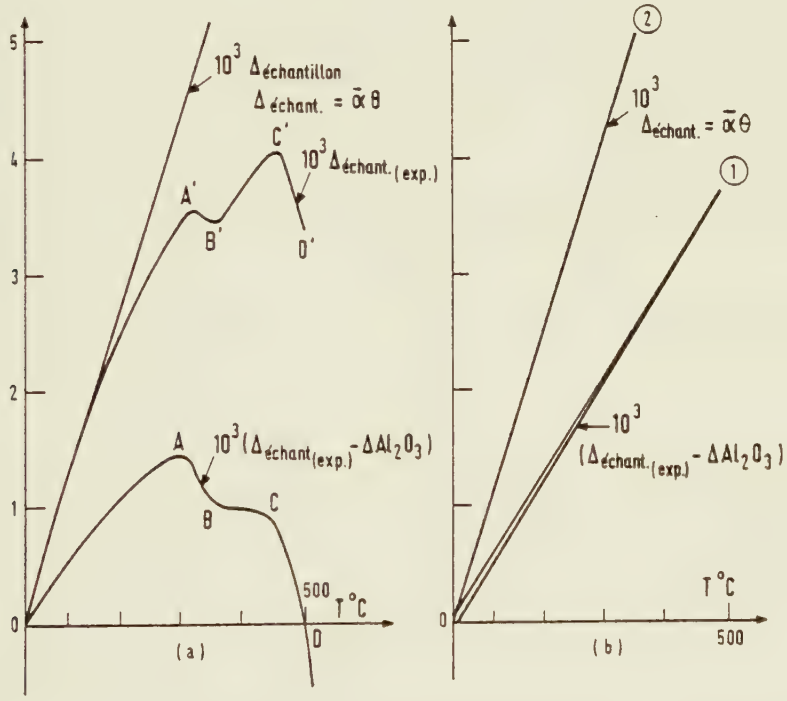


Fig.14 - a) Courbe dilatométrique obtenue à partir d'un aggloméré de fer d'orig ex-carbonyle, enregistrée à très forte amplification, de manière à visualiser la réduction des oxydes adsorbés à la surface des granules de fer.

b) 1. Courbe dilatométrique obtenue sur le même aggloméré de fer lors d'un deuxième cycle.

2. Courbe théorique calculée à partir du coefficient de dilatation

L'échelle des temps a été adaptée au comportement observé : en particulier, aux températures supérieures à 600°C - pour lesquelles le premier stade de frittage est relativement court - une échelle volontairement dilatée a été utilisée.

Le système de régulation du four du dilatomètre a été modifié de façon à minimiser le temps nécessaire à la stabilisation en température (de l'ordre de 10 minutes seulement pour une température d'essai de 600°C).

La température a été maintenue stable à $\pm$ 1°C près, pendant toute la durée des traitements isothermes.

II.6.3 - Résultats expérimentaux

Quelques courbes isothermes enregistrées sont représentées dans les figures 15.a et 15.b. Compte tenu du mode de représentation présentement adopté (l'origine choisie étant celle expérimentalement observée sur les différentes courbes isothermes quel que soit le retrait antérieurement acquis), on constate que :

- aux températures θ_i comprises entre 475 et 650°C, le retrait acquis au terme d'un essai isotherme croît lorsque la température θ_i augmente,
- aux températures supérieures à 650°C le retrait final acquis au bout de 48 heures de maintien diminue avec la température croissante.

En fait, le retrait total atteint par l'échantillon, compte tenu de la contraction développée pendant la montée en température, est toujours croissant en fonction de la température (figure 16). Cette figure montre également qu'aux températures comprises entre 475 et 810°C, un frittage de plus en plus important a lieu durant cette montée en température, d'où un état initial de plus en plus différent, au début de chaque maintien isotherme. Par ailleurs, comme nous l'avons signalé précédemment, le fait que la température de maintien ne soit pas instantanément stabilisée, entraîne une incertitude sur l'origine O. Le dépouillement des courbes

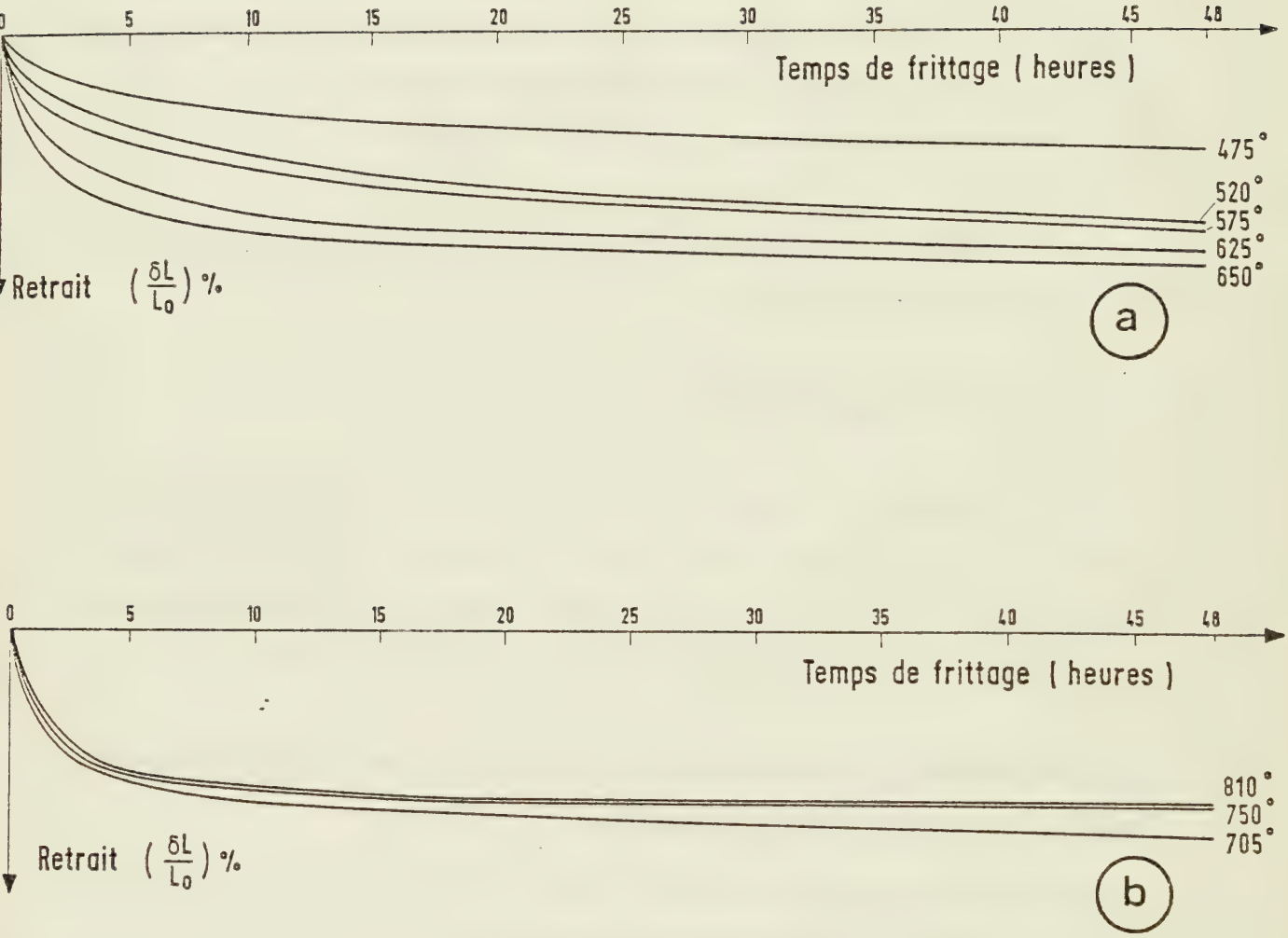


Fig.15 - a,b) - Courbes dilatométriques obtenues après un traitement isotherme à différentes températures.

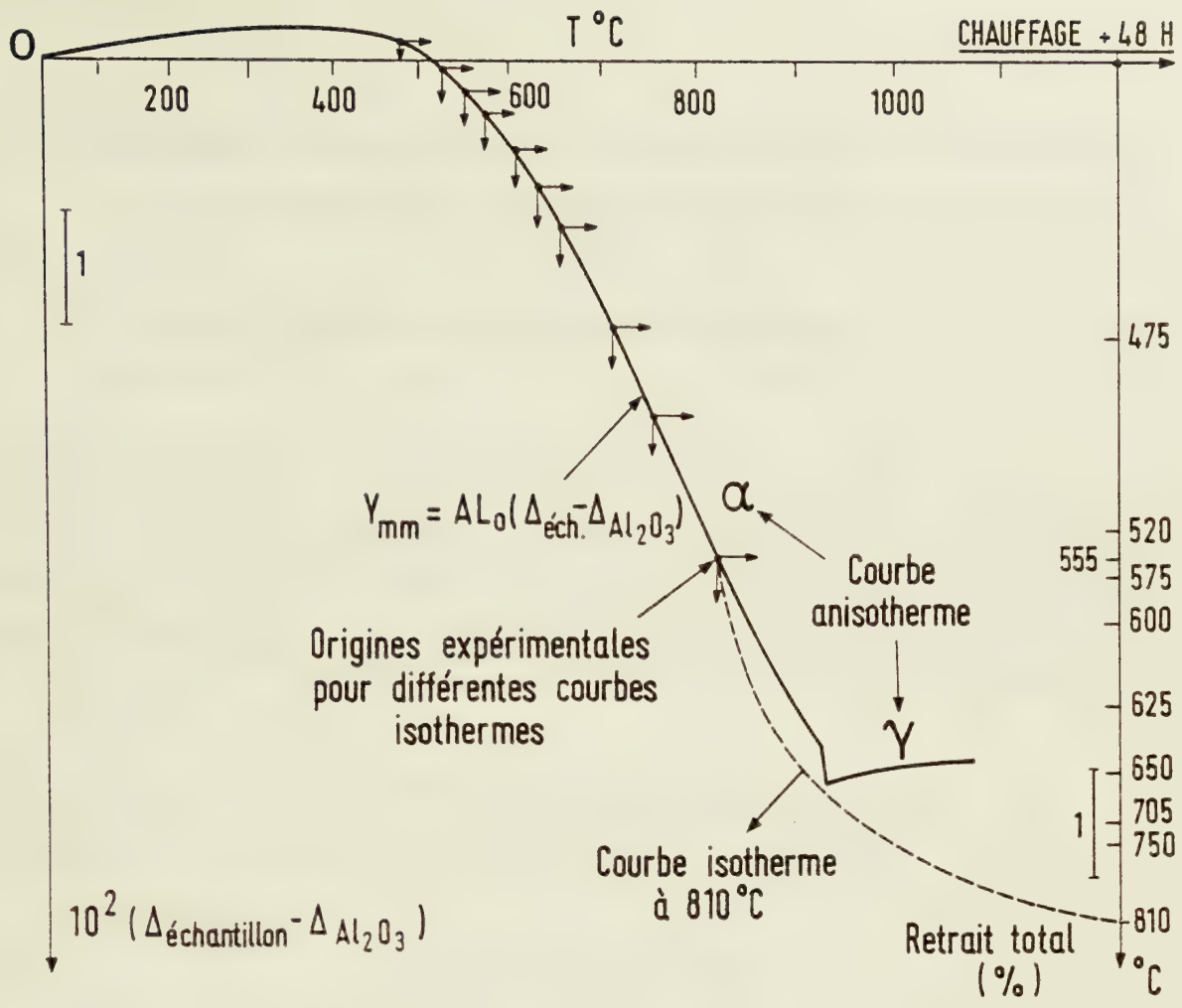


Fig. 16 - Courbes dilatométriques prenant en compte la contraction de l'échantillon développée pendant le chauffage à différentes températures.

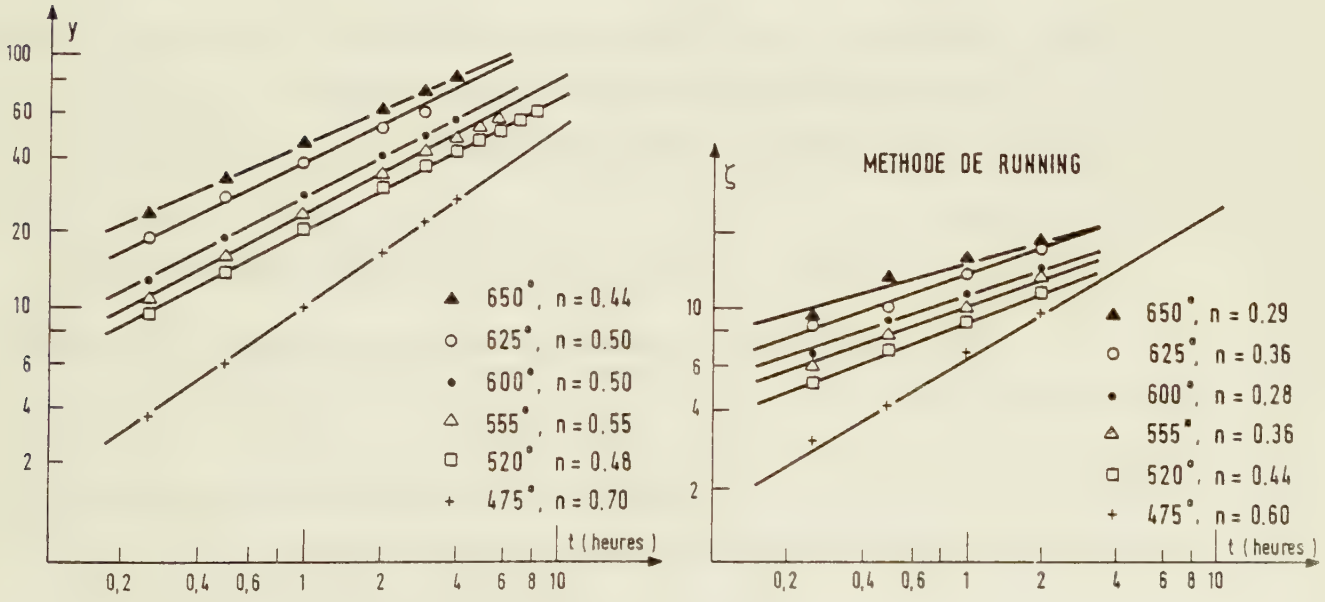


Fig. 17 - Analyse des courbes dilatométriques par les méthodes conventionnelles

a) en supposant que l'origine expérimentale est correcte.

b) en utilisant la méthode différentielle de RUNNING

dilatométriques obtenues en condition isotherme a donc été effectué en tenant compte de ces deux causes d'erreur que nous allons successivement examiner.

II.6.3.1 - Erreur associée au temps nécessaire à la stabilisation de la température

Certains auteurs ont essayé de tenir compte de cette erreur en extrapolant simplement la courbe expérimentale / 98 / ; nous avons cherché à l'évaluer de façon plus rigoureuse, en dépouillant les courbes expérimentales à l'aide d'une méthode mathématique qui a déjà été utilisée par SERVANT / 100 / pour la détermination des cinétiques de précipitation.

Sur la base des équations théoriques formulées / 63 , 65 , 70 / la relation générale classique reliant le retrait relatif acquis, au temps t , est du type :

$$\Delta_{\text{éch.}} = \frac{\delta L}{L_o} = K t^n \qquad (9)$$

où

$\delta L = L_\theta - L_o$

L_o = longueur initiale de l'échantillon

L_θ = longueur de l'échantillon au bout du temps t à la température isotherme θ

n = exposant caractéristique du mécanisme de frittage

K = facteur dépendant de divers paramètres (D , γ, Ω , T , r).

II.6.3.2 - Interprétation des courbes par les méthodes conventionnelles

Nous avons commencé par analyser les courbes de retrait isothermes obtenues (figures 17.a et 17.b) :

- d'une part, en prenant comme origine celle de la courbe expérimentale et en traçant $\log \left(\frac{\delta L}{L_o}\right)_i = f(\log t_i)$ soit $\log y_i = f(\log t_i)$ sur la figure 17.a ;

- d'autre part, en nous servant de la méthode différentielle de RUNNING / 101 / qui a été appliquée en particulier par J. de LACOMBE / 102 /, CRUSSARD et JAOUL / 103 / au dépouillement des courbes de fluage, et par CIZERON / 7 / et BACMANN / 98 / au dépouillement des courbes isothermes de frittage du fer ou du bioxyde d'uranium.

Il faut rappeler que la méthode différentielle de RUNNING permet l'analyse d'une courbe dilatométrique isotherme en s'affranchissant de la connaissance exacte de l'ordonnée $(\frac{\delta L}{L_o})_o$, sous l'expresse réserve que t_o soit négligeable. En effet, dans ces conditions l'équation du retrait développé pendant le premier stade du frittage, est de la forme :

$$(\frac{\delta L}{L_o})_t + (\frac{\delta L}{L_o})_o = K (t + t_o)^n \qquad (10)$$

elle se réduit à :

$$(\frac{\delta L}{L_o})_t + (\frac{\delta L}{L_o})_o = K t^n \qquad (11)$$

si on peut négliger le terme t_o.

Le terme $\frac{\delta L}{L_o}$ n'intervient plus si l'on convient de mesurer les ordonnées de différents points de la courbe dont les abscisses sont en progression géométrique de raison 2 et que l'on considère les différences successives de ces ordonnées. On montre facilement, qu'en tenant compte de la relation (11), ces différences s'expriment par la relation générale :

$$\Delta_p = (\frac{\delta L}{L_o})_{p+1} - (\frac{\delta L}{L_o})_p = 2^{np} K (2^n - 1) \qquad (12)$$

En coordonnées logarithmiques, on obtient alors une droite de pente n dont il est également facile de déduire le facteur K.

Cette méthode de dépouillement, utilisée sans précaution particulière, n'a conduit qu'à des résultats dispersés. La comparaison des résultats obtenus par les deux méthodes montrent des divergences sensibles (Tableau IV) ; en particulier, à température donnée, les valeurs trouvées pour n et K, par l'un et l'autre dépouillement, sont assez nettement différentes. De façon systématique les valeurs de n déterminées en appliquant la méthode de RUNNING sont plus faibles, tandis que les valeurs de K sont plus élevées ; de même, le facteur K varie de façon irrégulière lorsque la température croît. Il est donc clair que ni l'un ni l'autre de ces deux types de dépouillement ne saurait être considéré comme satisfaisant à priori.

II.6.3.3 - Résultats obtenus par la méthode d'ajustement

Nous avons cherché à savoir si le fait de trouver des valeurs de n si dispersés était ou non lié à l'incertitude affectant la connaissance de l'instant exact correspondant au début du maintien isotherme.

Dans ce but, nous avons dépouillé les courbes expérimentales à l'aide d'une méthode mathématique d'ajustement (voir Annexe I) de façon à déterminer avec précision les quatre paramètres de l'équation générale (10), à savoir :

- coordonnées $\left(\frac{\delta L}{L_o}\right)_o$ et t_o de l'origine
- valeurs de coefficients K et n

Cette méthode est basée sur un développement de Taylor, valable dans le cas des fonctions à plusieurs variables et a été limitée à l'ordre 1. On aboutit à la résolution d'un système linéaire de Cramer de 4 équations à 4 inconnues. Les calculs effectués sont poursuivis jusqu'à ce que l'écart r_i (indiqué dans le Tableau V) - entre chaque valeur expérimentale du retrait et celle calculée par la relation (10), en tenant compte des valeurs des paramètres $\frac{\delta L}{L_o}$, t_o, K et n déterminées par la méthode mathématique d'ajustement - soit inférieur ou égal à la précision de la méthode expérimentale (soit $\simeq$ 0,1 %). Il faut préciser que nous avons donné à l'ordinateur comme valeurs expérimentales de $\left(\frac{\delta L}{L}\right)_i$ celles correspondant à des temps

TABLEAU IV

T°C	Origine expérimentale		Méthode de Running	
	n	K	n	K
475	0,70	0,57	0,60	1,29
520	0,48	3,04	0,44	3,80
555	0,55	2,41	0,36	8,09
575	0,40	5,44	0,28	13,81
600	0,50	3,61	0,28	15,14
625	0,50	4,90	0,36	10,92
650	0,44	7,09	0,29	21,28
705	0,49	5,79	0,28	22,97
750	0,31	12,36	0,31	14,06
810	0,46	5,70	0,35	11,30

décomptés à partir d'une origine arbitraire décalée de 15 minutes par rapport à l'origine apparente de chaque courbe de retrait considérée. (En effet, à partir de 15 minutes, pour toutes les températures étudiées, nous avons vérifié que la température était stabilisée à $\pm$ 1°C près, ce qui correspond à la précision de la régulation du four).

Nous avons traduit ce principe de calcul en langage FORTRAN IV (voir Annexe II) dans un ordinateur IBM 360-91. La méthode est en général rapidement convergente et les temps de calcul ne sont pas prohibitifs ($\simeq$ 3 sec.).

Les valeurs trouvées pour les quatre paramètres précités sont rassemblés dans le Tableau V. En fait, comme on enregistre expérimentalement la quantité :

$$y_{mm} = A\ L_o\ \Delta \text{ éch.}$$

(A étant le coefficient d'amplification du système de mesure du dilatomètre), nous avons utilisé des valeurs de y_i plutôt que celles de $(\Delta_{\text{éch.}})_i$; il en résulte que le paramètre K' porté dans le Tableau V est égal à $A\ K\ L_o$. L'examen de ce tableau permet de faire les remarques suivantes :

- Les valeurs de n trouvées par la méthode d'ajustement restent comprises (à deux exceptions près, basses températures) entre 0,25 et 0,30 ; on peut rapprocher ces chiffres de celui (n = 0,32) proposé théoriquement par JOHNSON / 65 / dans le cas du frittage de granules sphériques isodimensionnels, le mécanisme impliqué étant la diffusion intergranulaire. On peut déjà signaler que la légère différence entre les valeurs que nous avons obtenues pour n, et celles trouvées par JOHNSON peut être due à la distribution en taille des particules de poudre de fer utilisée lors de cette étude.

- Le facteur K' augmente régulièrement avec la température croissante, sauf à partir de 705°C. On notera qu'à ces températures relativement élevées, le retrait total acquis est alors supérieur à 4 %, valeur à partir de laquelle les approximations de JOHNSON ne sont plus applicables.

TABLEAU V

θ °C	y_o ajusté (mm)	y'_o (mm)	t_o ajusté (min)	t'_o (min)	K'	n	r_i	Retrait total à la fin du premier stade %
475	9,76	0,5	1,06	13,94	0,66	0,66	0,54	1,59
520	11,67	9	0,66	14,34	5,96	0,36	1,53	2,61
555	18,14	11,5	4,90	11,10	10,68	0,29	1,99	3,12
575	22,70	9	8,61	6,39	15,63	0,26	1,87	3,21
600	28,90	10	3,54	11,46	18,38	0,26	1,54	3,44
625	39,10	9	6,12	8,88	24,99	0,25	0,70	4,02
650	40,66	10	1,38	13,62	28,78	0,25	0,75	4,21
705	44,20	12	12,11	2,99	35,49	0,25	0,65	5,20
750	48,87	16,5	7,39	7,61	28,82	0,27	1,62	5,97
810	41,22	89	14,39	0,68	19,27	0,30	1,49	7,03

- La valeur de la correction t_o définissant l'abscisse de l'origine corrigé varie entre 0 et 15 minutes de façon aléatoire. Elle peut être non négligeable vis-à-vis de la durée totale du premier stade du frittage qui est particulièrement court aux températures les plus élevées étudiées (t_o est par exemple de l'ordre de 8 minutes à 750°C, alors que la durée de ce stade est de 45 minutes).

- La correction y_o, sur l'ordonnée du point origine, augmente de façon sensiblement régulière avec la température croissante (sauf pour 810°C).

- Le dépouillement de l'isotherme enregistrée à 475°C a conduit à une valeur $n = 0,66$, nettement supérieure aux autres valeurs de ce paramètre. D'autre part, la figure 18 montre qu'à cette température le stade initial de frittage se décompose en deux étapes, la seconde faisant intervenir une loi du type (9) avec $n \simeq 0,33$. Le fait qu'aux températures supérieures à 475°C la première étape ne soit pas observée, permet de supposer qu'elle pourrait se développer durant la mise en chauffe de l'échantillon effectuée à vitesse lente. Ceci nous a d'ailleurs conduit à effectuer des expériences de frittage isotherme après une mise en chauffe rapide (qui seront évoqués ultérieurement).

- Dans le cadre de cette étude nous n'avons pas considéré les processus postérieurs à celui correspondant à une loi du type (9) avec $n \simeq 0,32$.

II.6.4 - Influence du retrait développé pendant la montée en température

Considérons, à titre d'exemple, la courbe expérimentale enregistrée lors d'un essai dilatométrique (figure 19). Cette courbe se compose d'une portion (1) correspondant à la mise en chauffe progressive à $300°C.h^{-1}$ jusqu'à la température isotherme choisie (625°C), et d'une portion (2) traduisant le retrait se développant en condition isotherme ; la courbe 2 a une origine O_1 qui est, en fait, assez mal définie du fait que la température n'est pas encore parfaitement stabilisée en ce point (ainsi que signalé précédemment).

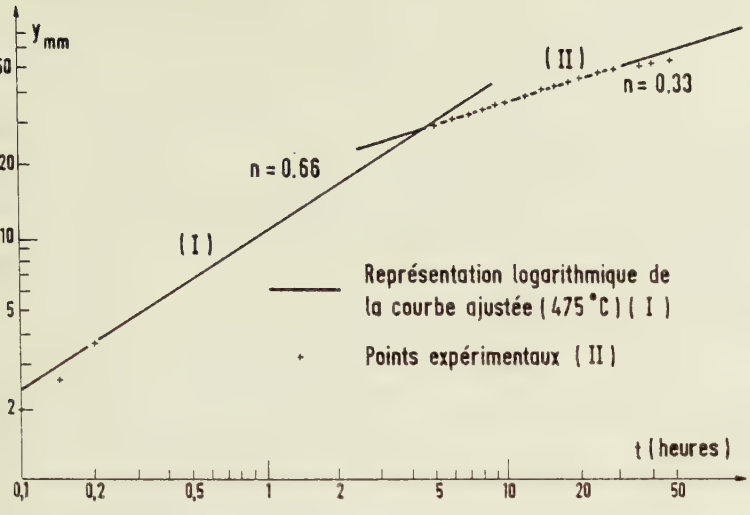


Fig. 18 - Représentation logarithmique de la courbe dilatométrique enregistrée à 475°C, montrant deux pentes différentes pendant le premier stade du frittage.

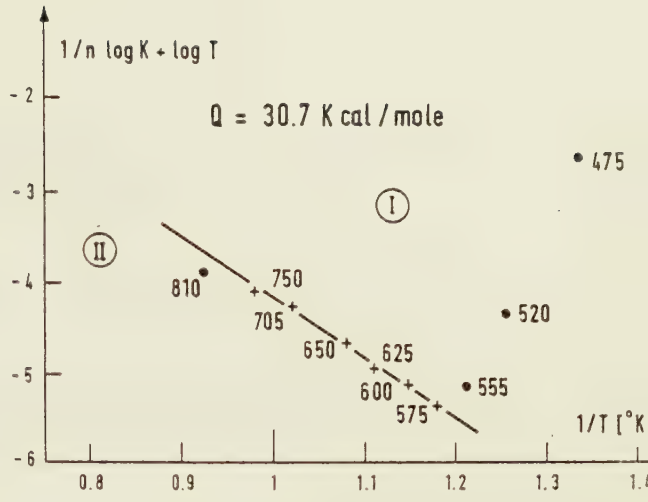


Fig. 20 - Energie d'activation pour le premier stade du frittage de la poudre de fer.

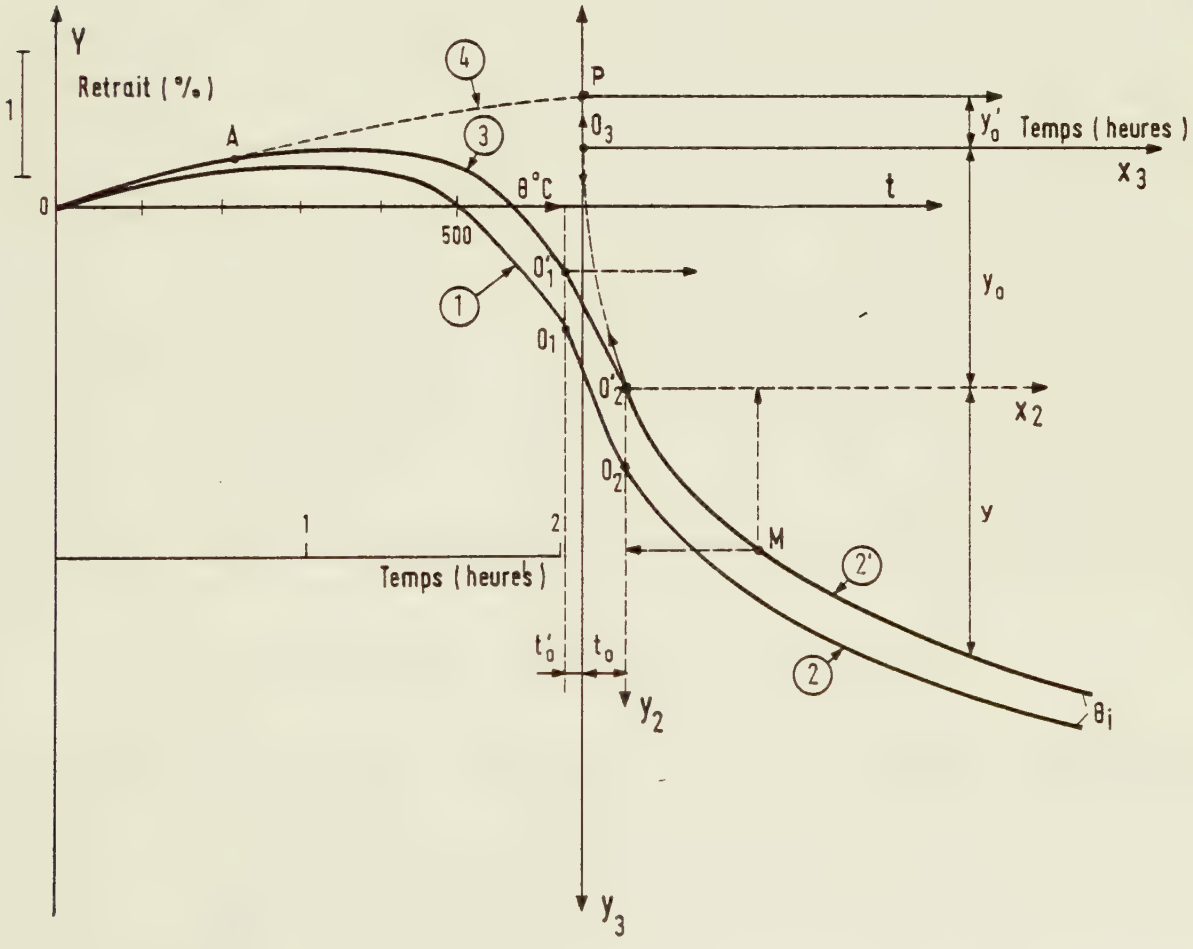


Fig. 19 - Représentation schématique d'une courbe dilatométrique de façon à appliquer la méthode schématique d'ajustement.

Partie notée (1) : à température croissante.

Par ailleurs, le système support-poussoir étant constitué d'alumine, les ordonnées de la courbe 1 sont données par la relation :

$$y_1 = A\, L_o\, (\Delta_{\text{éch.}} - \Delta Al_2O_3) \qquad (13)$$

Il convient donc d'effectuer une correction tenant compte des caractéristiques de dilatation thermique de l'alumine, d'où la courbe 3 , dont les ordonnées correspondent à :

$$y_3 = A\, L_o\, \Delta_{\text{éch.}}$$

La courbe de retrait isotherme 2' peut être déduite de la courbe 2 par simple translation d'amplitude égale à $O_1\, O'_1$. En principe, il suffit ensuite de vérifier si la courbe 2' peut être représentée par une équation du type parabolique. En fait, si les coordonnées d'un point M quelconque de la courbe isotherme 2' sont estimées dans le système d'axes ayant pour origine O'_1 , la méthode d'ajustement ne conduit pas à une solution convenable, parce que la température fluctue encore quelque peu au-delà de $0'_1$. De ce fait, comme déjà mentionné, nous avons choisi une origine arbitraire O'_2, décalée par rapport à $O_1\, O'_1$ d'une quantité correspondant à 15 minutes, pour être sûrs que la température isotherme choisie était bien stabilisée. Dès lors, en appliquant la méthode d'ajustement à des coordonnées repérées dans le système d'axes $X_2\, O'_2\, Y_2$, on trouve qu'une équation du type (10) rend bien compte de la courbe de retrait expérimentale ; par ailleurs, l'ordinateur fournit des valeurs t_o et y_o définissant une origine fictive O_3 : en ce point la vitesse de frittage théorique est infinie, comme le prévoit l'expression (10).

Il convient de faire maintenant trois remarques :

- la valeur t_o trouvée ne correspond pas exactement à la différence des abscisses des points O_1 et O'_2, d'où un écart t'_o reporté dans le Tableau V (ceci montre bien que le point O_1 - début apparent de la courbe de retrait isotherme - n'a en fait aucune signification physique précise.

- la courbe de retrait déduite de l'ajustement ne coïncide avec la courbe expérimentale de retrait qu'à partir du point O'_2 ; de fait, ce point correspond au moment où la température exacte de maintien isotherme est atteinte.

- on peut à priori supposer que l'ordonnée de l'origine O_3 doit correspondre à l'accroissement de longueur acquis par l'échantillon du fait de la dilatation thermique l'affectant entre 20° et la température de maintien isotherme θ_i et ce, en l'absence de tout frittage. Cette ordonnée peut être facilement estimée à l'aide de la relation classique :

$$y_4 = A\ L_o\ \alpha_m\ (\theta - 20°) \qquad (14)$$

(α_m étant le coefficient moyen de dilatation en matériau étudié, que nous supposerons présenter des caractéristiques de dilatation identiques à celles du matériau massif / 104 /. On en déduit la courbe 4 aboutissant au point P (courbe confondue jusqu'au point A avec celle enregistrée expérimentalement). En réalité, les résultats trouvés montrent qu'il existe des différences d'ordonnées y'_o entre les points P et O_3, dont les valeurs sont également indiquées dans le Tableau V. On remarquera que y'_o est pratiquement nul (à la précision expérimentale près) lorsque la température θ_i est basse (475°C) ; ce paramètre demeure ensuite sensiblement constant ($\simeq$ 0,39 %) tant que la température θ_i reste inférieure à 705°C ; au-delà de cette température y'_o augmente notablement.

– Lorsque $y'_o \simeq 0$ l'hypothèse formulée est donc simple : les phénomènes conjoints (expansion thermique et frittage anisotherme) traduits par la courbe 3 et la portion $O'_1\ O'_2$ peuvent être décomposés en :

. d'une part, la dilatation thermique seule dont l'échantillon serait le siège entre 20°C et θ_i ; soit la courbe OP.

. d'autre part, le retrait PO'_2 développé en condition rigoureusement isotherme (après mise en chauffe instantanée à la température θ_i), pendant la durée correspondant à l'intervalle de temps t_o.

- Lorsque $y'_o \neq 0$ le mécanisme de frittage traduit par la courbe 2' est vraisemblablement précédé d'un phénomène de nature différente, dont l'effet global est de provoquer un retrait cumulé égal à y'_o. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (Chapitre III). Ce phénomène semble satisfaire à une cinétique contrôlée par une valeur $n = 0,66$, comme l'indique le résultat du dépouillement de l'isotherme enregistrée à 475°C (figure 18). A partir de $\theta_i = 750°C$, le fait que y'_o augmente notablement est dans doute dû à ce que le retrait total acquis par l'échantillon excède la valeur de 4 %, limite à partir de laquelle le modèle théorique n'est plus rigoureusement applicable (voir dernière colonne du Tableau V).

II.6.5 - Evaluation de l'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le premier stade du frittage

L'équation théorique exprimant la variation relative de retrait en fonction du temps à température donnée / 65 / est de la forme :

$$\frac{\delta L}{L_o} = \left(\frac{A \gamma \Omega D}{kT r^p}\right)^n t^n \neq (K_1 \frac{D}{T})^n t^n \qquad (15)$$

en supposant γ, Ω et r invariants.

Dans le système d'axes $X_3 O_3 Y_3$ l'équation de la courbe de retrait isotherme est de même :

$$\frac{\delta L}{L_o} = K' t^n$$

Il en résulte que l'on peut poser :

$$K' = (K_1 . \frac{D}{T})^n$$

soit :

$$\frac{1}{n} \log K' + \log T = C^{te} - \frac{Q}{2,3\,R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (16)$$

Le graphe traduisant cette relation (compte tenu des valeurs de K' mentionnées au Tableau V) est représenté figure 20 ; la pente de la droite, qui a été tracée en utilisant la méthode des moindres carrés, conduit à la valeur :

$$Q = 30,7 \pm 1,5 \text{ KCal / mole.}$$

Cette valeur est du même ordre que celles trouvées pour l'autodiffusion intergranulaire dans le fer((Tableau VI). On peut conclure que le premier stade du frittage d'agglomérés de poudre de fer ex-carbonyle est principalement régi par un mécanisme d'autodiffusion aux joints ; ceci confirme les conclusions d'une étude antérieure effectuée sur le même matériau en utilisant une méthode de dépouillement différente des courbes isothermes / 105 /, mais moins précise que la méthode d'ajustement ici décrite.

Par ailleurs, le coefficient n trouvé aux températures comprises entre 575 et 750°C présente une valeur moyenne égale à 0,256 qui est voisine de la valeur théorique de 0,322 prévue par le modèle de JOHNSON et CLARKE / 65 / dans le cas du mécanisme précité. Il n'est pas douteux que les approximations faites pour aboutir à l'équation théorique (particules strictement sphériques, isodimensionnelles et considérées par couples de deux sphères accolées) ne sont plus directement valables dans le cas d'un aggloméré d'une poudre commerciale ; par suite, il ne nous semble pas anormal de trouver une valeur quelque peu différente de l'exposant n .

Aux températures comprises entre 475 et 555°C, les points traduisant les valeurs de $(\frac{1}{n} \log K' + \log T)$ s'écartent très notablement de la relation linéaire considérée ci-avant ; de fait, l'exposant n est alors franchement supérieur à la valeur moyenne de 0,256. Comme signalé précédemment, nous pensons qu'un autre phénomène intervient, soit distinct, soit conjoint de celui contrôlé par la diffusion intergranulaire.

TABLEAU VI

Méthode d'analyse	Energie d'activation Q KCal/mole	Références
Dilatométrie	35 ± 4	7 , 93 , 116
Radiotraceurs	42 ± 2	118 , 119 , 120
Radiotraceurs	30 ± 2	105
Méthode de Dorn	37 ± 3	105
Dilatométrie	41 ± 5	105
Dilatométrie	30,7 ± 1,5	114

- Aux températures supérieures à 750°C, la relation linéaire conduisant à l'énergie d'activation précitée n'est également plus satisfaite ; ceci tient au fait que l'aggloméré se trouve alors évoluer dans le deuxième stade du frittage, lequel implique en particulier que la dimension moyenne des grains change de façon non négligeable et que l'équation (15) avec $n \simeq 1/3$ ne soit plus représentative du phénomène du frittage.

II.7 - Conclusions partielles

L'étude des courbes de retrait isotherme, enregistrées après une mise en chauffe lente ($300°C.h^{-1}$) d'agglomérés de fer ex-carbonyle, a montré que leur origine expérimentale était imprécise en raison de deux erreurs principales liées :

- à la durée nécessaire à la stabilisation complète de la température isotherme visée,
- au retrait cumulé acquis pendant la montée en température.

De ce fait, le dépouillement des courbes de retrait isotherme par rapport à de telles origines est erroné et conduit à des résultats non cohérents lorsque la température croît.

Une méthode mathématique d'ajustement, traitée par ordinateur et basée sur un type d'équation analogue à celui prévu par les modèles théoriques, a permis de déterminer une origine fictive définie par deux coordonnées (t_o et y_o), ainsi que les deux paramètres caractérisant chaque courbe de retrait, soit n et K'.

. La correction sur la coordonnée temps n'est pas négligeable mais porte au plus sur une durée de 15 minutes.

. La correction y_o, relative aux variations dimensionnelles n'est assimilable au retrait cumulé dont l'échantillon est le siège pendant le chauffage anisotherme, que dans la mesure où le mécanisme contrôlant le premier stade du frittage n'est pas perturbé par un phénomène parasite préliminaire.

. L'exposant n de la loi puissance considérée ne présente pas une valeur constante en fonction de la température ; cependant, dans l'intervalle des températures comprises entre 575 et 750°C, il s'écarte peu d'une valeur moyenne égale à : 0,256 . Par contre, il n'en est plus de même pour les températures situées lors de cet intervalle et ce, pour des raisons différentes selon que la température est basse ou élevée.

L'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le premier stade du frittage est de l'ordre de 30 KCal/mole ce qui permet de supposer que l'autodiffusion intergranulaire est le phénomène prépondérant mis en jeu dans l'intervalle 575 et 750°C.

Aux basses températures ($\simeq$ 475°C) l'analyse du début des courbes isothermes de retrait semble conduire à une équation du type parabolique, mais pour laquelle la valeur de l'exposant n serait de $\frac{2}{3}$ environ. L'étude de ce phénomène étudié par la suite a montré que cette interprétation n'est pas correcte ; aux températures voisines de 475°C, il se produit une réorganisation des granules constituant le comprimé / 86 /. Ce réarrangement aurait pour conséquences essentielles :

- d'entraîner une variation dimensionnelle globale de l'aggloméré (dans le sens d'une faible contraction),
- de favoriser la création d'un grand nombre de points ou de zones de contact entre granules à partir desquels se développent ultérieurement les ponts entre particules.

La méthode proposée conduit à des résultats reproductibles et évite donc d'avoir à mettre en oeuvre un appareillage spécial susceptible de porter très rapidement les agglomérés en température (de façon à minimiser les erreurs précédemment signalées) Elle nécessite toutefois d'avoir accès à un ordinateur.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE LA VITESSE DE MONTEE EN TEMPERATURE SUR LE FRITTAGE D'AGGLOMERES DE POUDRE DE FER MODELE THEORIQUE RENDANT COMPTE DES COURBES DE FRITTAGE

Lors de l'étude effectuée sur des agglomérés de fer chauffés à la vitesse de 300°/h (Chapitre II), puis maintenus à température constante, nous avons souligné combien il était difficile de connaître avec précision l'origine des courbes isothermes, en raison de la stabilisation très progressive de la température dans les conditions expérimentales utilisées. D'autre part, il est clair qu'en opérant de la sorte, l'état initial (au début de l'isotherme) est différent dans le cas d'échantillons portés à diverses températures : de fait, des retraits plus ou moins conséquents se développent lors de la chauffe entre l'ambiante et la température de traitement isotherme choisie / 114 /.

Nous avons donc cherché à minimiser l'évolution subie par les échantillons au cours d'une mise en température lente, en effectuant des expériences consistant cette fois à porter ces échantillons à la température de traitement choisie de façon quasi instantanée (3 minutes au lieu de 3 heures à 850°C), ce qui correspond à une vitesse moyenne de montée en température de 285°C/mn ; pour ce faire, nous avons utilisé le dilatomètre de trempe décrit au Chapitre I (Figures 8, 9). Précisons seulement que la température du four de l'appareil, préchauffé et stabilisé pendant 3 heures, reste stable pendant toute la durée du traitement isotherme à $\pm$ 1°C près ; ceci a été vérifié à l'aide d'un thermocouple en Pt/Pt-Rh 10 % logé

dans une petite cavité ménagée à la base de l'échantillon, et relié à un deuxième enregistreur permettant de repérer de façon continue la température de l'échantillon tout au long de l'essai. En fait, si l'échantillon atteint sensiblement la température du four au bout de 3 minutes environ, il est toutefois nécessaire d'attendre environ 3 minutes supplémentaires pour que sa température soit effectivement stabilisée : cette remarque est valable pour les essais effectués aux températures comprises entre 480 et 830°C (figure 21).

III.1 - Résultats expérimentaux

III.1.1 - Cas du Fer Onia

Nous avons rassemblé sur la figure 22 les différentes courbes enregistrées lors de la montée rapide en température des agglomérés. On remarque :

. qu'aucun retrait n'est observé pendant la chauffe tant que la température maximale atteinte reste inférieure à 572°C,

. qu'aux températures supérieures, il se produit un certain retrait au cours du chauffage (même à cette forte vitesse de chauffe) ; ce retrait est d'autant plus notable que la température visée est elle-même élevée.

Les courbes de retrait isothermes que nous avons enregistrées aux différentes températures sont rassemblées sur la figure 23.a (les retraits étant décomptés à partir de l'origine présumée de chaque isotherme) ; la figure 23.b représente la partie initiale de ces courbes, l'amplification utilisée étant plus grande. Sur cette figure on remarque que :

- pour des températures de maintien comprises entre 530 et 695°C les courbes isothermes se décomposent en deux portions, ce qui semble indiquer que deux processus de natures différentes, se développent successivement.

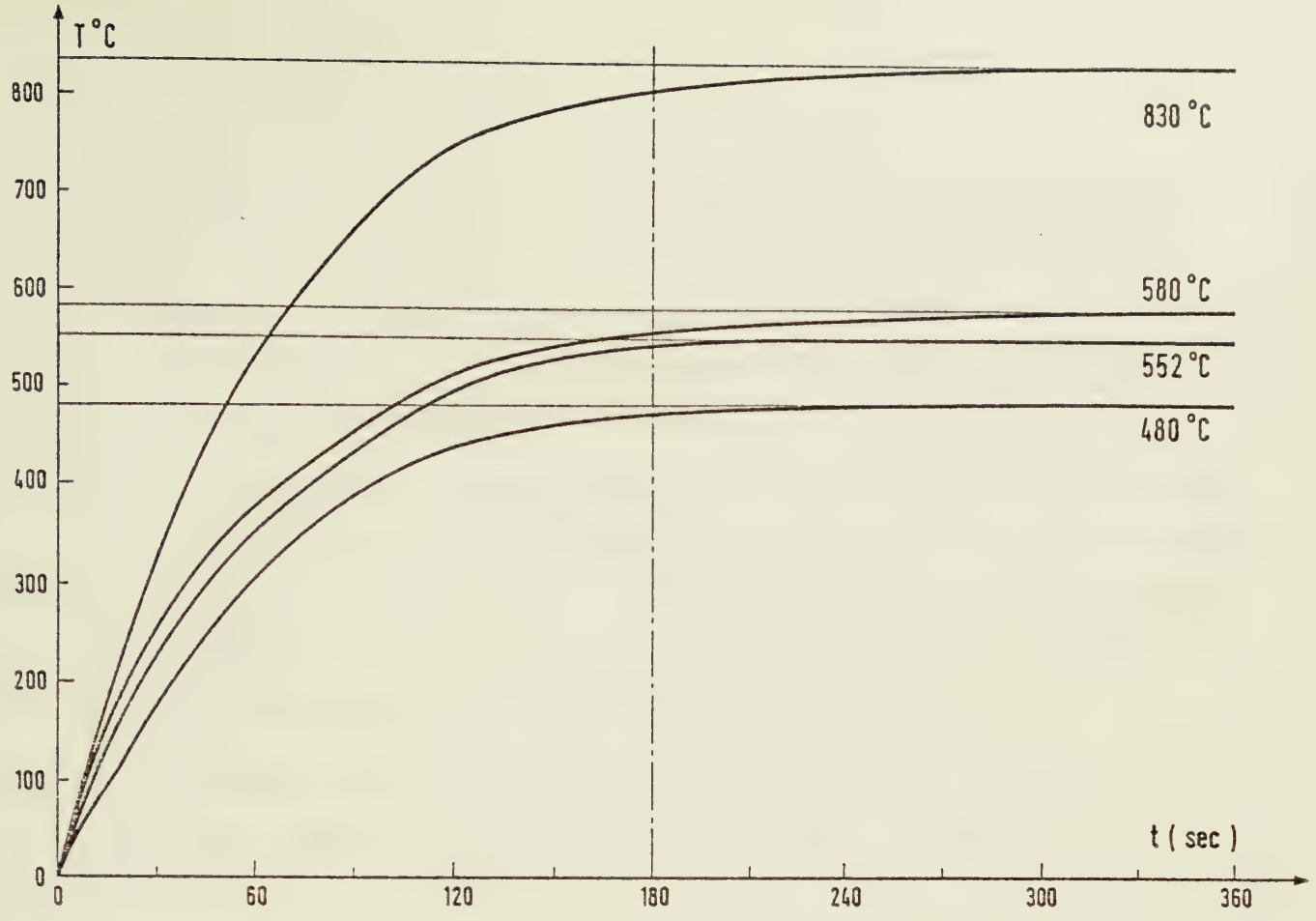


Fig.21 - Durée de chauffage et de stabilisation du four du dilatomètre de trempe à différentes températures.

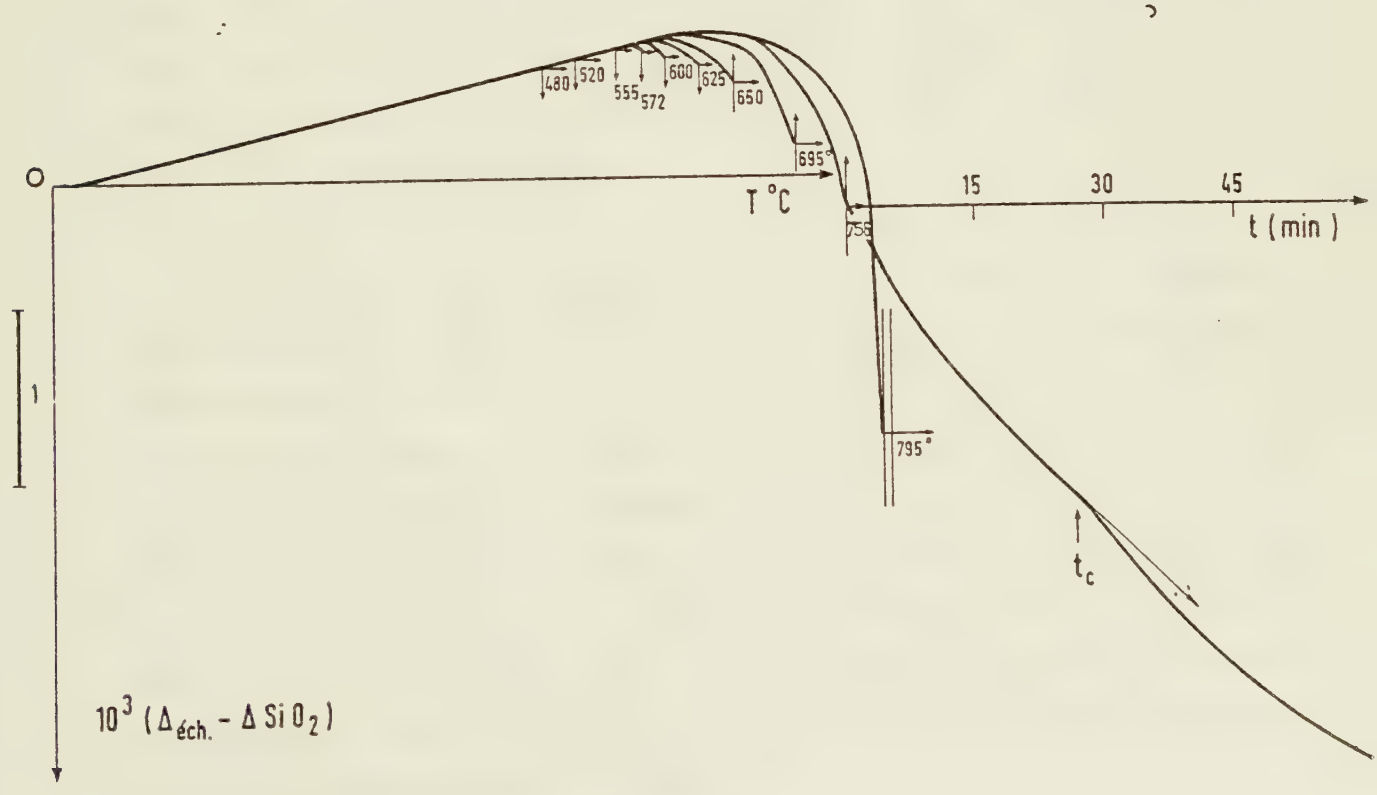
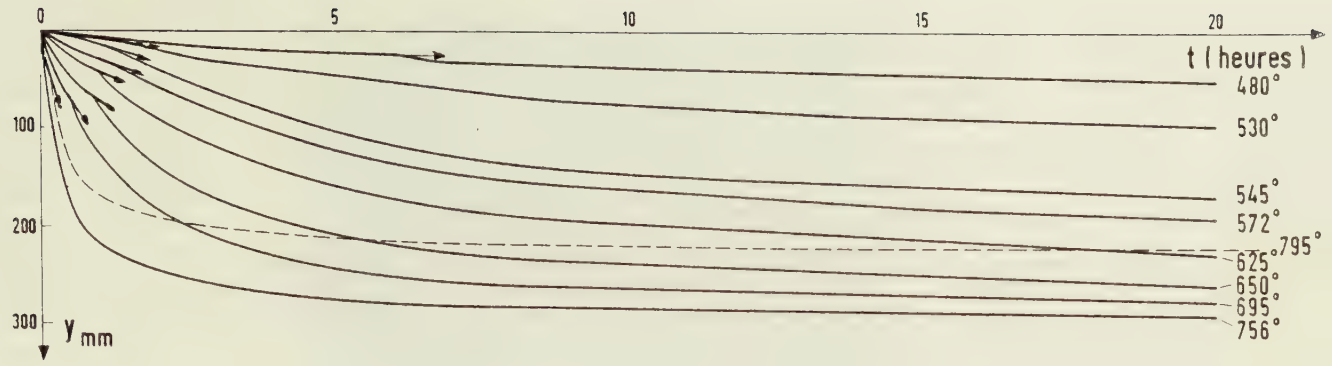


Fig.22 - Courbes dilatométriques enregistrées à différentes températures lors de la mise en température rapide des agglomérés de fer.

- à partir d'une température isotherme de 756°C, le retrait acquis durant le stade préliminaire de chauffage et de stabilisation (5 à 6 minutes au total) est très important ; on n'observe plus ensuite apparemment qu'une seule cinétique : en fait, il est possible que la première cinétique soit alors masquée par le retrait qui a lieu en condition anisotherme dès 650°C.
- le retrait isotherme enregistré à 795°C est moins important qu'aux autres températures ; si l'on tient compte du retrait acquis pendant le chauffage, le comportement dimensionnel global reste cependant cohérent avec celui observé aux plus basses températures : le même phénomène a déjà été signalé lors de l'étude impliquant une chauffe préliminaire à vitesse lente / 114 /.
- pour la température de 480°C (température située juste au-dessus de la température seuil de frittage du fer (475°C) on observe la première cinétique durant environ 6 heures.

Il est important de souligner ce dédoublement de la cinétique d'évolution isotherme du retrait ; à notre connaissance ce phénomène n'a pas été mis en évidence antérieurement. Nous désignerons dorénavant par le vocable de stade 0 la première cinétique constatée, pour la simple raison qu'elle précède le stade 1 classique du frittage. Son existence a été corroborée par un certain nombre d'essais complémentaires visant à en préciser l'origine.

En particulier, nous avons d'abord cherché à vérifier que les résultats obtenus n'étaient pas simplement liés au mode de compression mis en oeuvre ou à la présence de couches d'oxyde présentes à la surface des granules de poudre. Pour cela, nous avons enregistré des courbes dilatométriques à partir d'échantillons comprimés de façon hydrostatique à la même pression (5 t/cm^2) que celle retenue pour la compression uniaxiale classique employée pour élaborer les autres échantillons. Nous avons également enregistré d'autres courbes dilatométriques à partir d'agglomérés élaborés en utilisant une poudre de Fer Onia préréduite sous atmosphère d'hydrogène avant compression. Dans ces deux cas, le même changement de courbure a été observé sur les courbes dilatométriques isothermes.



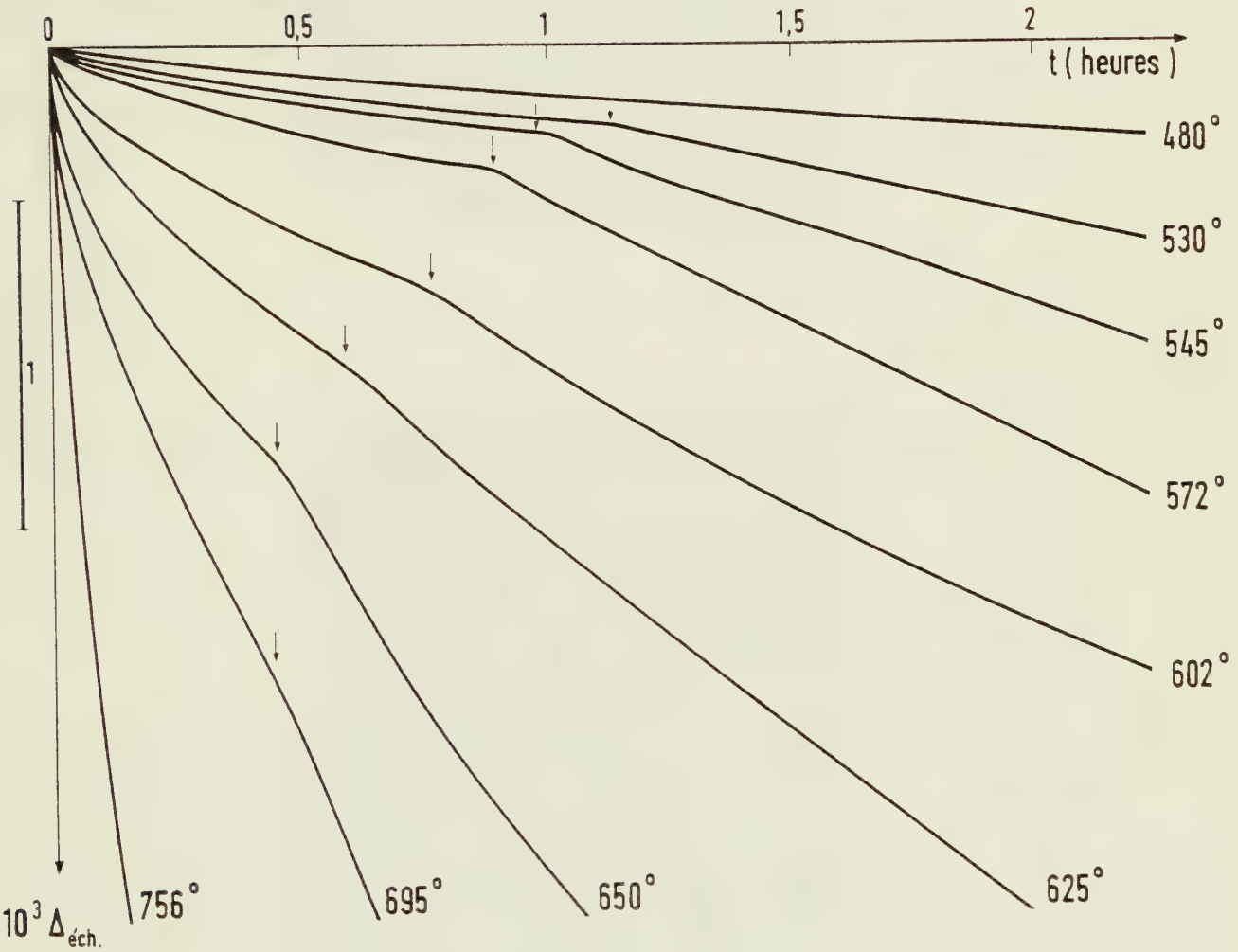


Fig.23 - a) Courbes de retrait isotherme enregistrées à différentes températures après un chauffage rapide des échantillons.

b) Partie initiale de ces mêmes courbes enregistrées à plus forte amplification.

Nous avons par la suite essayé de voir si ce phénomène était susceptible d'être retrouvé sur des poudres de natures différentes, présentant soit la même symétrie C.C., soit la même morphologie quasi-sphérique que celle du Fer Onia. Pour cela, nous avons effectué une étude sommaire des comportements respectifs d'agglomérés élaborés à partir de poudres de molybdène et de cuivre qui sont représentées sur les figures 24 et 25.

III.1.2 - Cas des agglomérés de molybdène et de cuivre

Les courbes de frittage en condition isotherme obtenues à partir d'agglomérés de molybdène, comprimés uniaxialement sous 5 t/cm^2 sont représentées sur la figure 26. (Nous avons vérifié que l'allure des courbes est la même après une mise en forme des échantillons par compression hydrostatique).

On remarque que :

. les deux cinétiques successives sont également observées,

. pour la température de 674°C le premier phénomène n'est par terminé au bout de 1 h 30,

. par contre ce processus s'étale sur une durée d'une demi heure environ aux températures comprises entre 820 et 960°C.

Les résultats obtenus dans le cas des agglomérés de cuivre comprimés sous une pression uniaxiale de 3 t/cm^2 sont représentés sur la figure 27. On remarque toujours l'existence du stade 0 aux températures supérieures à la température seuil de frittage de cette poudre de cuivre, soit 750°C. Pour mieux le mettre en évidence, nous avons été obligée d'explorer toute une gamme de températures; il nous a aussi fallu diminuer la pression de mise en forme afin de mieux l'observer : ce fait sera justifié ultérieurement.

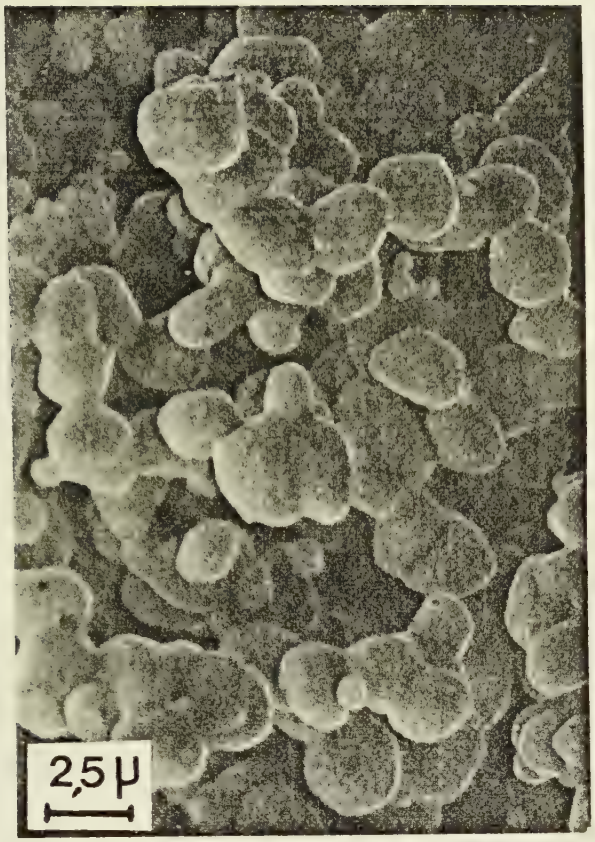


Fig.24 - Poudre de molybdène.

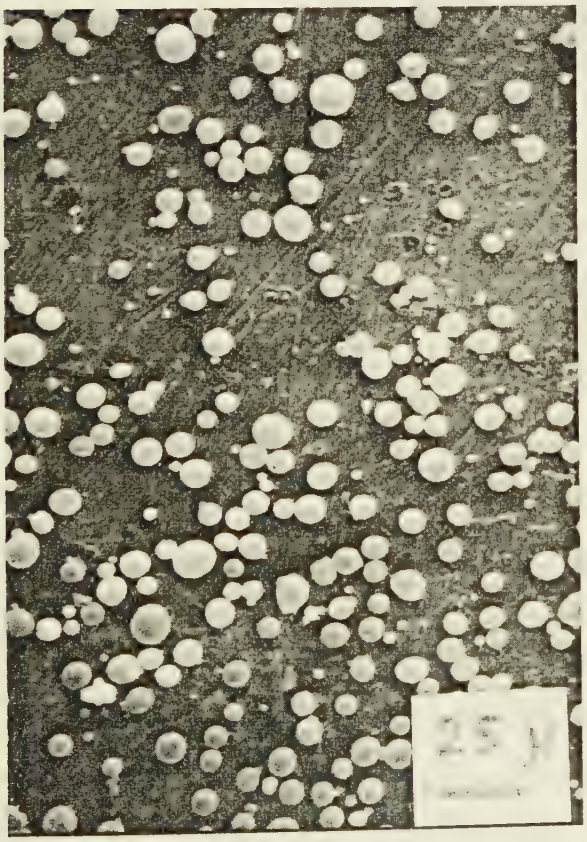


Fig.25 - Poudre de cuivre.

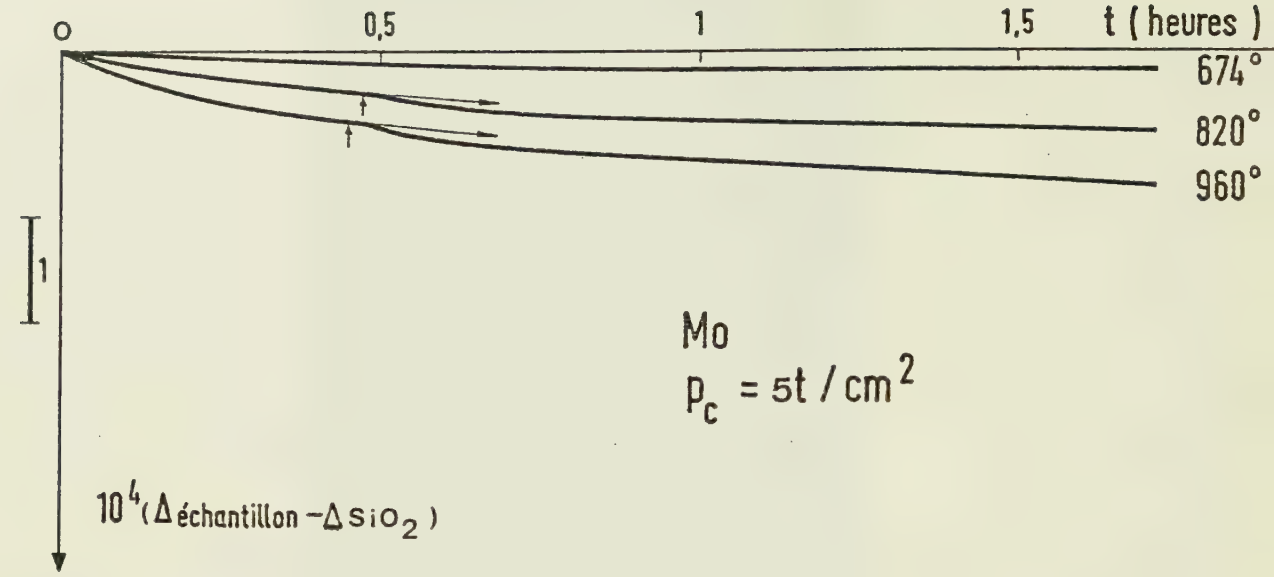


Fig.26 - Courbes dilatométriques enregistrées à partir d'une poudre de molybdène (p_c=5t/cm^2) après une mise en température rapide.

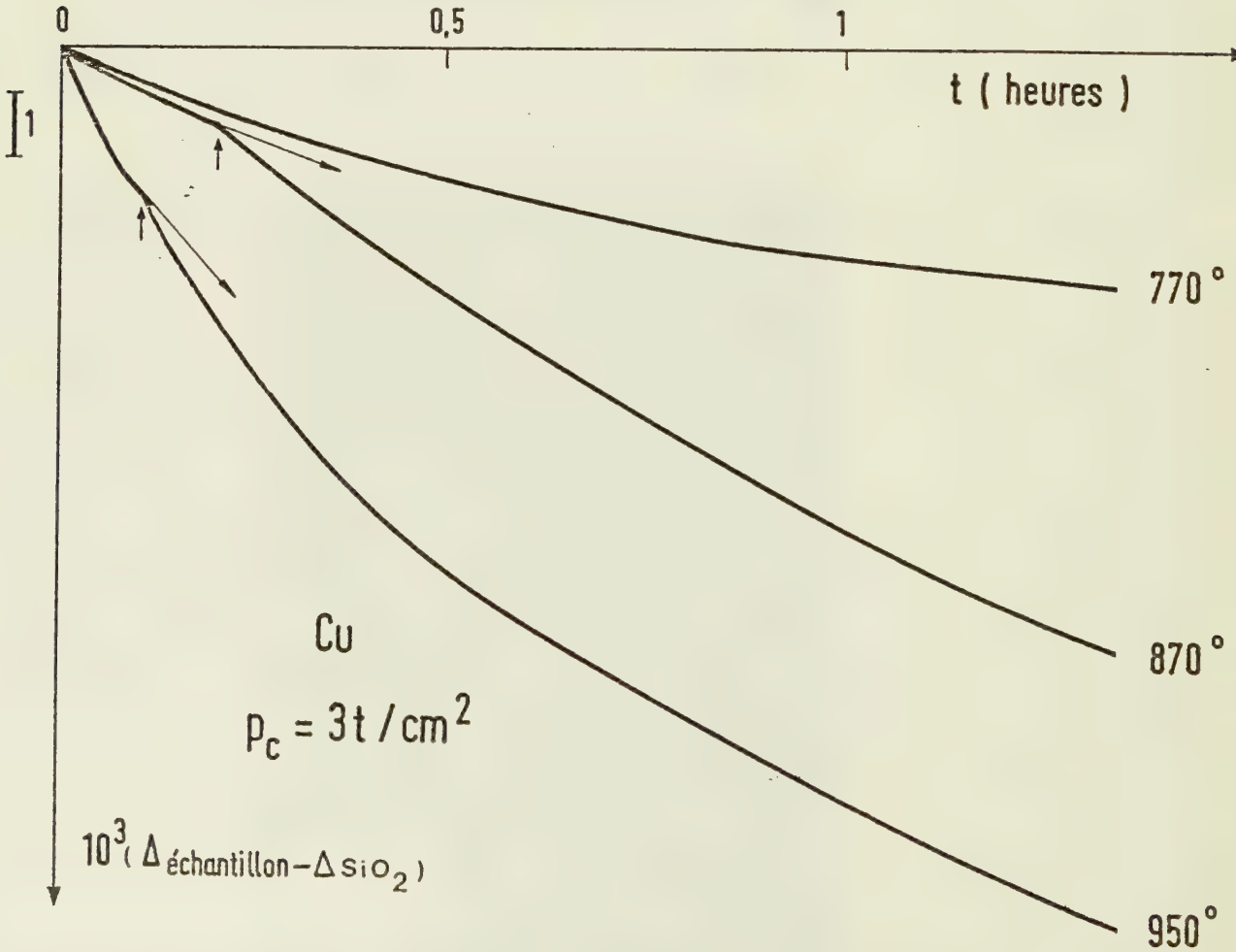


Fig.27 - Courbes dilatométriques enregistrées à partir d'une poudre de cuivre (p_c=3 t/cm^2) après une mise en température rapide.

III.1.3 - Cas des agglomérés obtenus à partir de poudres de fer Hoganas et de nickel ex-carbonyle

Dans le même ordre d'idées, nous avons fait varier la morphologie de la poudre en utilisant, soit de la poudre de fer type Hoganas (figure 28), soit de la poudre de nickel type 123 (figure 29) ayant des granulométries et des états de surface très différents.

Aucun phénomène du type de celui signalé précédemment n'a pu, par contre, être observé dans ces deux cas.

III.1.4 - Déductions

Compte tenu du comportement des diverses poudres que nous avons considérées et des paramètres que nous avons fait varier, nous avons conclu / 86 / :

. à l'existence d'un stade 0 , lorsque les particules de la poudre utilisée sont sphériques (Fe, Cu) ou quasi-sphérique (Mo) dans le cas où l'aggloméré constituant l'échantillon est porté à la température de traitement isotherme après un chauffage rapide.

. à sa non existence dans le cas de poudres dont les granules constitutifs sont de forme irrégulière.

Le phénomène semble dépendre non seulement de la morphologie de la poudre utilisée, mais de sa distribution granulométrique ainsi que de l'état de surface des granules ; en particulier, les facteurs tendant à modifier la valeur du coefficient de friction entre les granules jouent manifestement un rôle prépondérant : les granules lisses peuvent glisser ou rouler les uns par rapport aux autres, de façon à occuper le moins de volume possible, tout en créant parallèlement un maximum de points de contacts initiaux (donnant lieu par la suite à la formation de cous) ; par contre,

Fig.28 - Poudre de fer Hoganäs.

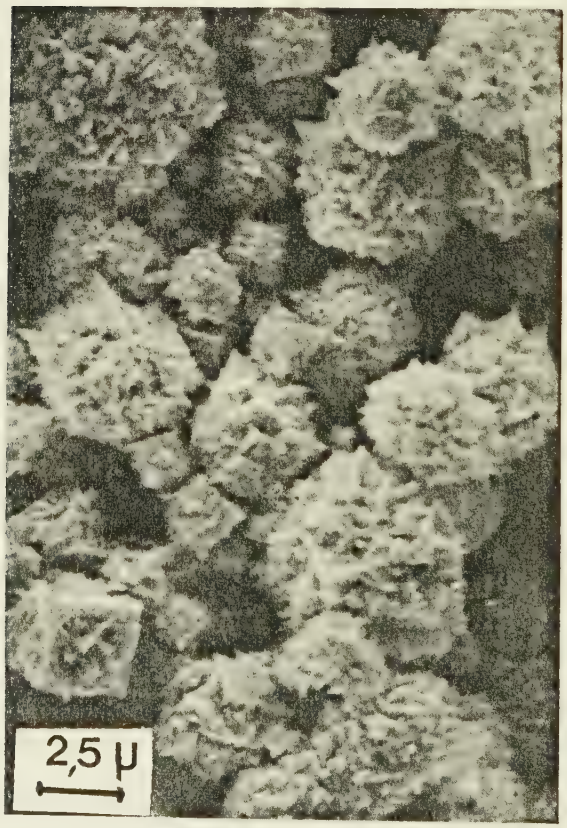


Fig.29 - Poudre de nickel, type 123.

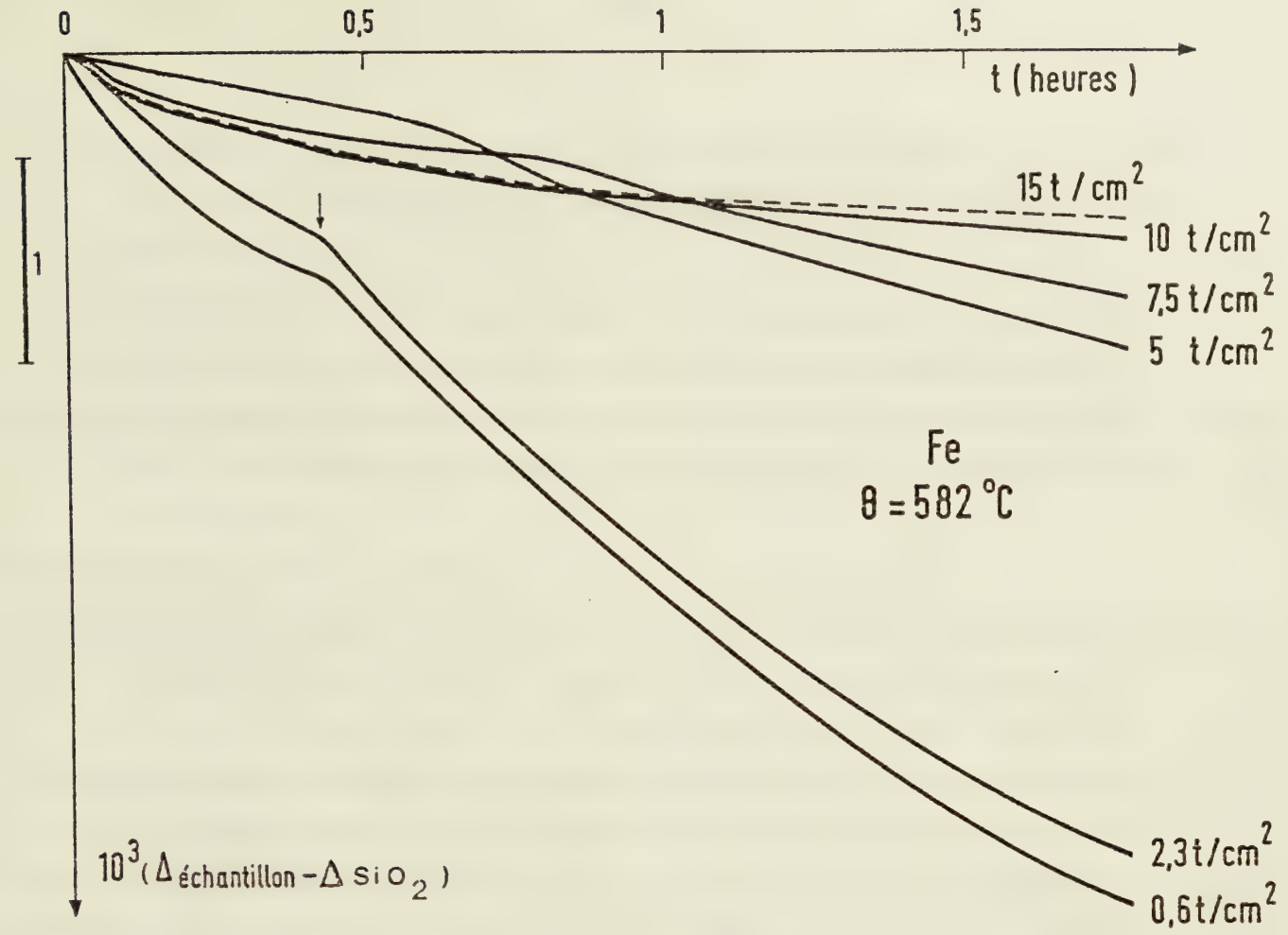


Fig.30 - Courbes dilatométriques enregistrées lors de traitements isothermes effectués sur des agglomérés de fer préalablement comprimés sous différentes pressions.

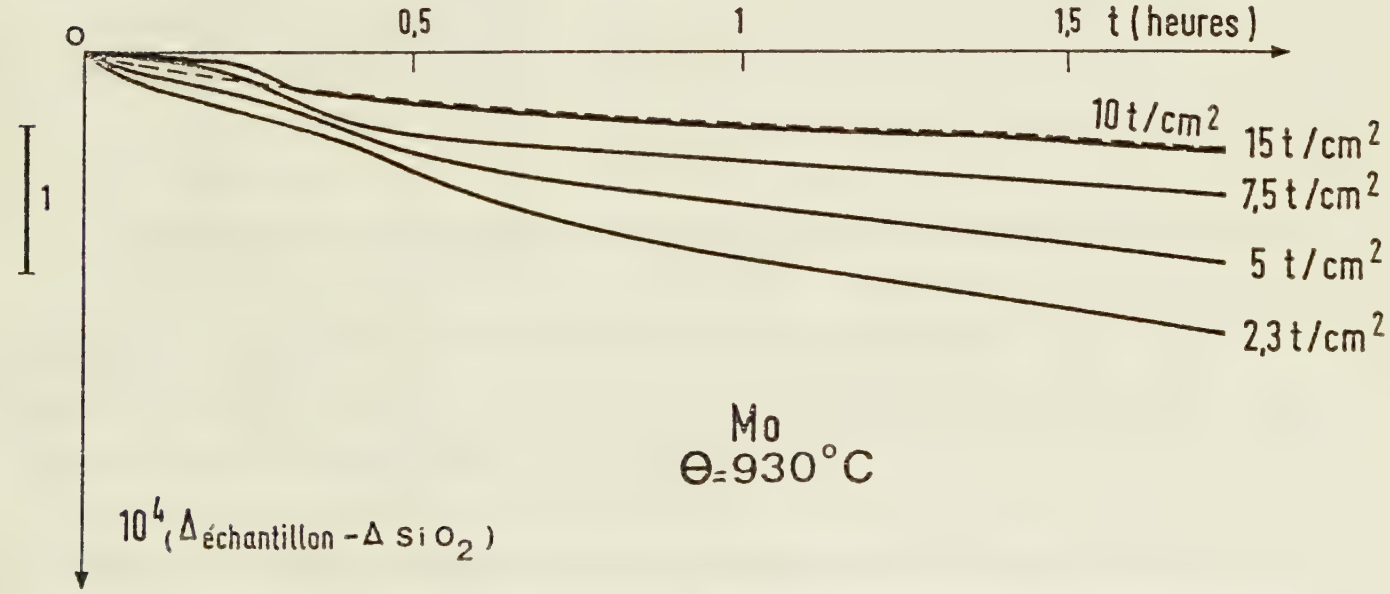


Fig.31 - Courbes dilatométriques enregistrées lors de traitements isothermes effectuées sur des agglomérés de molybdène, préalablement comprimés sous différentes pressions.

dans le cas des poudres de forme irrégulière, les glissements successifs des granules sont inhibés et aucun réarrangement relatif n'est possible.

En conséquence, il nous est apparu qu'un processus de réarrangement des particules, conduisant à une relaxation des contraintes tangentielles existant entre les granules comprimés et s'opérant de façon à rendre leur empilement le plus compact possible, devait pouvoir rendre compte de l'existence d'un stade 0.

Cette hypothèse est d'autant plus plausible qu'un certain nombre d'auteurs ont déjà signalé que des phénomènes de réorganisation spatiale étaient possibles dans les aggrégats pulvérulents. Ainsi, ELOFF et LENEL / 80 /, puis DEHOFF / 121 / ont montré, dans le cas d'une poudre de cuivre de morphologie sphérique, qu'il se produisait une réorientation relative des granules au début du frittage - phénomène qu'ils ont relié à une distribution inhomogène des contraintes engendrées lors de la compression. Dans le cas d'une poudre d'argent, observée au microscope électronique, GESSINGER / 79 / et HAJMRLE / 122 / ont conclu que les particules non parfaitement sphériques étaient susceptibles, au début du frittage, de subir une rotation de quelques degrés les unes par rapport aux autres sous l'effet de gradients de contraintes existant dans la région du cou formé entre ces particules. Plus récemment, KUMAR et JOHNSON / 87 / ont pu calculer, compte tenu de ce réarrangement, la correction à apporter à la longueur initiale L_o de l'échantillon avant de déterminer le mécanisme contrôlant le frittage d'agglomérés de poudres d'oxyde CoO à granules sphériques.

III.1.5 - Essais dilatométriques en fonction de la pression de compression

Le fait de ne pas observer ce phénomène de réarrangement sur des poudres de fer Hoganäs et de nickel semble être lié à un effet de verrouillage dû à la morphologie des granules qui n'ont pratiquement plus de degré de liberté. Ainsi, la mise en forme fixe définitivement le nombre de points ou de surfaces de contact entre les granules susceptibles lors du chauffage ultérieur d'entraîner le frittage de l'échantillon.

Cet effet de verrouillage semble être confirmé par l'enregistrement des courbes dilatométriques à partir d'échantillons préalablement mis en forme sous différentes pressions variant de 0.6 à 15 t/cm^2 (figures 30, 31). Ces échantillons ont été élaborés à partir de poudres de fer Onia et de molybdène de morphologie sphérique. Si l'hypothèse précédente est correcte, le fait d'accroître la pression de mise en forme doit augmenter le nombre de points de contact initiaux et l'effet de verrouillage ; en conséquence, le stade 0 - lié à un éventuel réarrangement des particules - doit disparaître.

Dans le cas du fer, les courbes de retrait obtenues à la température de 582°C sont représentées sur la figure 30. On constate :

. l'existence du phénomène pour des pressions de mise en forme allant jusqu'à 7,5 t/cm^2. Pour cette valeur de la pression, la contraction observée - lors du stade 0 - est légèrement supérieure à celle qui peut être appréciée sur la courbe de l'aggloméré comprimé sous 5 t/cm^2 ; ceci est dû au plus grand nombre de contacts créés entre les granules lors de la compression, ce qui entraîne un début de frittage dès la mise en température. Le retrait dû au réarrangement est moins important dans le cas d'un échantillon comprimé à 7,5 t/cm^2 que dans le cas d'un échantillon comprimé à 5 t/cm^2, la majeure partie du réarrangement étant effectué lors de la compression.

. pour une pression de mise en forme comprise entre 10 et 15 t/cm^2, on ne retrouve plus le stade 0. Ceci est dû au fait qu'un plus grand nombre de points ou de surfaces de contact ont été créés lors de la compression, ce qui empêche un réarrangement des granules au début du traitement isotherme. Les granules qui ont été forcés par la pression très importante à se réarranger pendant la mise en forme et qui ont formé plusieurs contacts entre eux, se mettent donc à fritter dès que la température de traitement isotherme est atteinte.

Dans le cas des échantillons comprimés à des pressions de 0.6 et 2,3 t/cm^2 (dans lesquels les granules composant l'aggloméré n'ont pas été forcés à créer des

contacts et possèdent donc un grand nombre de degrés de liberté), on observe un réarrangement important des granules pendant le traitement isotherme. Ceci conduit à un retrait concomittant du frittage et entraîne une contraction plus importante de ces agglomérés par rapport aux échantillons comprimés à de plus faibles pressions.

La même évolution de l'allure des courbes dilatométriques en fonction de la pression de mise en forme a été observée avec des agglomérés élaborés à partir de poudre de molybdène (figure 31).

III.2 - Modèle théorique rendant compte des stades 0 et 1 observés sur les courbes dilatométriques.

Dans cette partie de notre travail, nous allons exposer un modèle théorique simple, susceptible de rendre compte des résultats expérimentaux que nous avons obtenus. Pour cela, il nous faut étudier successivement l'influence des divers paramètres pouvant modifier le retrait observé lors du frittage tels que :

- la distribution en taille des granules de la poudre,
- la valeur de la pression de compression utilisée,
- la température du traitement thermique.

En effet, lors de la compression d'un aggloméré de poudre, il se crée des aires de contact entre granules adjacents ; la distribution de ces aires est fonction de la distribution en taille des granules. Nous avons fait l'hypothèse que lors de la mise en forme par compression, des couples de granules dont le rapport des rayons est supérieur à une certaine valeur critique (que nous définirons par la suite) sont déformés irréversiblement. Par contre, d'autres couples de granules, qui n'ont pas été déformés de façon irréversible, possèdent un nombre plus élevé de degrés de liberté : ils ont donc la possibilité - lorsque l'échantillon subit un traitement thermique - de se réorienter dans l'espace qui les entoure de façon à occuper le moins de place possible.

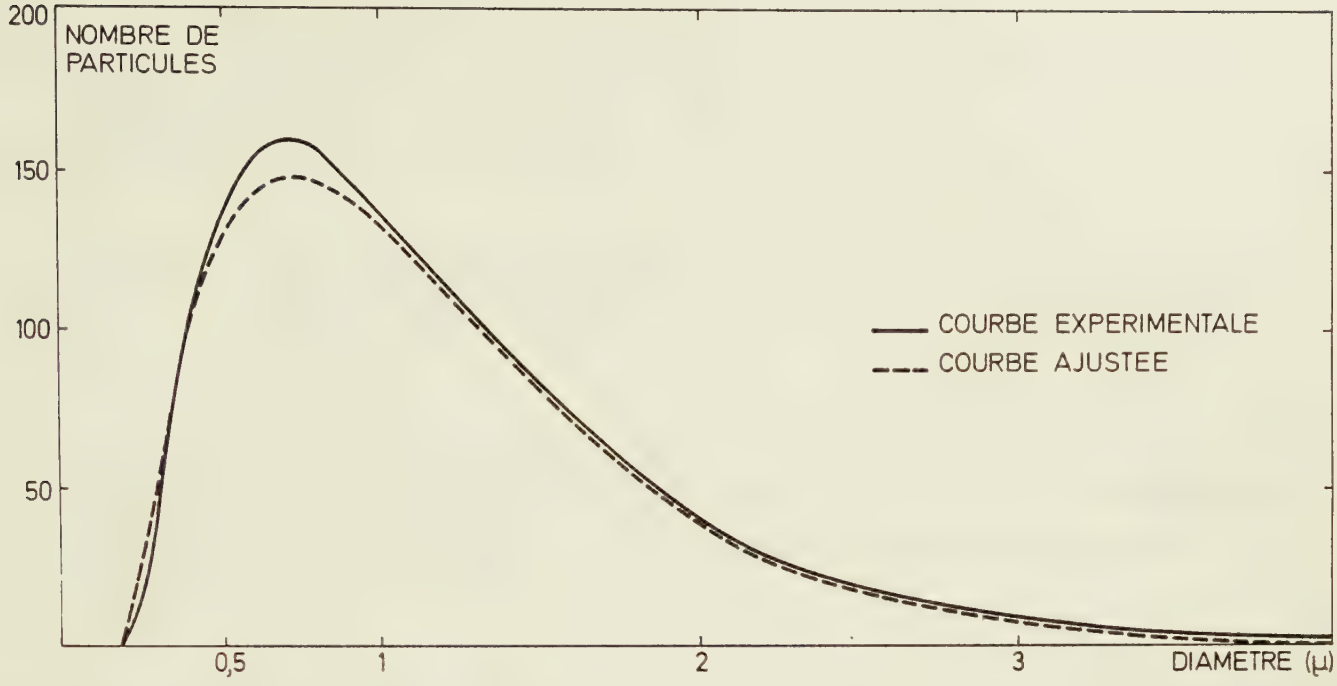


Fig.32 - Courbes de répartition de la poudre de fer obtenues par comptage des granules et par ajustement.

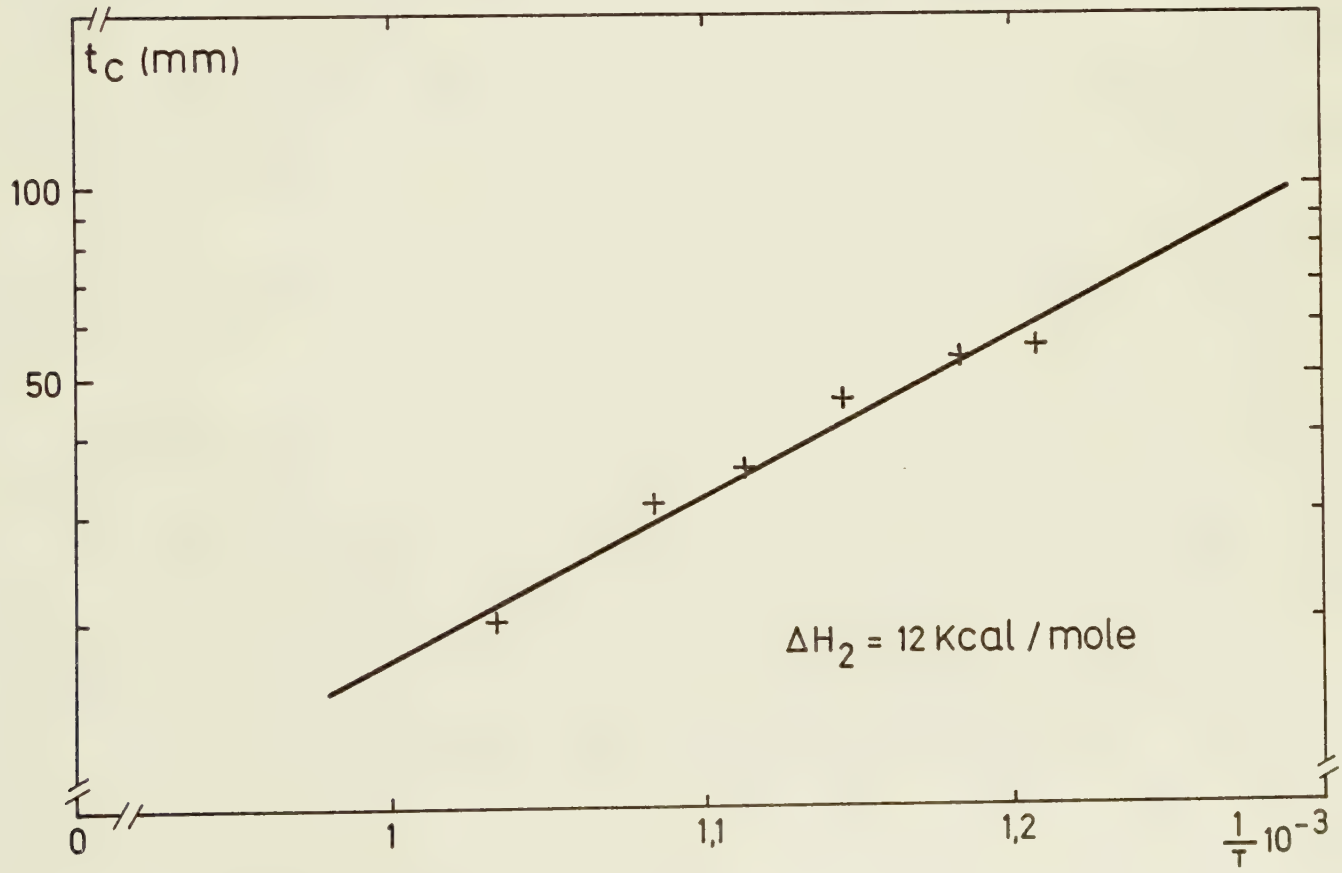


Fig.33 - Energie d'activation due au réarrangement obtenue à partir des valeurs de t_c.

Avant de calculer quelle peut être la fraction des granules pouvant se déformer plastiquement sous l'effet de la pression de compression, il nous faut connaître quel est le type de distribution en taille de la poudre utilisée.

III.2.1 - Représentation analytique de la distribution en taille des granules de la poudre mise en oeuvre

Nous avons représenté sur la figure 32.a la distribution des diamètres des granules de la poudre de fer que nous avons utilisée. La forme de cette courbe correspond sensiblement à celle qui est traduite par une fonction de Pearson type III.

On remarque de plus sur cette figure que la courbe débute à partir d'une abscisse finie d_o, ce qui est logique puisque la poudre employée ne saurait comporter des granules de taille nulle. Pour autant, dans le but de normaliser la distribution à l'unité il est nécessaire de passer au système d'axes $(N , d - d_o)$ ou, en travaillant en rayons, au système d'axes $(N , r - r_o)$ (figure 32.b) (page 67 bis).

Compte tenu de l'expression analytique de la fonction de Pearson considérée on peut écrire :

$$N = f(r - r_o) = \frac{1}{\gamma \ \Gamma(p)} \left(\frac{r - r_o}{\gamma} \right)^{p-1} \exp\left(- \frac{r - r_o}{\gamma} \right) \qquad (17)$$

dans laquelle :

$f(r - r_o)$ représente le nombre des granules compris dans l'intervalle défini par le pas utilisé pour la mesure (soit $\Delta r = 7{,}5.10^{-2}$ μm)

r est le rayon d'un granule et $r_o = d_o / 2 = 0{,}1$ μm

γ est un paramètre d'échelle qui a comme dimension [L]

p est un paramètre propre au type de distribution observée

$\Gamma(p)$ est une fonction s'exprimant par : $\int_0^{\infty} x^{p-1} \exp(-x)\, dx$

qui n'a pas de dimension .

La relation (17) n'est définie que si :

$0 < r < \infty$ $\qquad$ $\gamma > 0$

$0 < r_0 <$ valeur finie $\qquad$ $p > 0$

Dans le cas de la poudre considérée, les paramètres définissant la fonction ont été évalués en procédant à un ajustement à l'unité par ordinateur à partir de la courbe représentée sur la figure 32.b ; nous en avons déduit

$$p = 2 \qquad \Gamma(p=2) = 1 \qquad \text{et} \qquad \gamma = \frac{1}{4} \quad \mu m$$

Par la suite nous avons en fait considéré le paramètre :

$$\alpha = \frac{1}{\gamma} = 4 \quad \mu m^{-1} = 4.10^3 \ mm^{-1}$$

D'où :

$$f(r - r_o) = \alpha^2 (r - r_o) \exp \left\{ - \alpha (r - r_o) \right\} \qquad (18)$$

III.2.2 - Influence de la compression

III.2.2.1 - Formation d'aires de contact sous l'effet de la pression

La théorie de Herz / 123 / permet de calculer dans le cas de deux corps sphériques maintenus en contact par une force " F " dirigée suivant l'axe joignant les centres des deux corps, d'une part l'aire de la surface de contact, d'autre part la variation de la pression s'exerçant en différents points de la surface de contact.

Le rayon a de l'aire de contact est donné par la formule suivante / 124 / :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3\pi}{4} \cdot \frac{F (k_1 + k_2) r_1 r_2}{r_1 + r_2}} \qquad (19)$$

dans laquelle :

- r_1 et r_2 sont les rayons respectifs des deux sphères en contact
- k_1 et k_2 sont reliés aux constantes élastiques de chacun des matériaux constituant les sphères, par les relations :

$$k_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1} \qquad k_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2}$$

- E_1 , E_2 = modules de Young
- ν_1 ν_2 = coefficients de Poisson. Les valeurs de ν sont comprises entre 0,26 et 0,38 pour la plupart des matériaux métalliques ; dans la suite du calcul nous prendrons donc la valeur moyenne $\nu = 0,32$.

Si les sphères en contact sont de même nature mais ont des rayons différents, il vient :

$$a \simeq 0,88 \sqrt[3]{\frac{F}{E} \frac{2 (r_1 r_2)}{r_1 + r_2}} = 0,88 \sqrt[3]{\frac{F}{E} \cdot \frac{2}{(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})}} \qquad (20)$$

La pression maximale s'exerçant au centre de l'aire de contact est égale à :

$$P_{max} = 1,5 \frac{F}{\pi a^2} \qquad (21)$$

Cette valeur de la pression maximale s'obtient facilement si l'on suppose la distribution des pressions comme semi-sphériques ; dès lors, en égalant la somme des efforts élémentaires de compression dF , s'exerçant sur des éléments de surface dS de l'aire de contact - considérés comme étant des couronnes circulaires d'aire $dS = 2 \pi x\, dx$ - à la force totale appliquée F , on retrouve la valeur de P_{max} indiquée ci-dessus.

A priori, on peut distinguer deux cas : /128/

- celui où les sphères ont même rayon, auquel cas la formule (20) conduit à l'expression d'un rayon d'aire de contact que nous noterons a_{11} (de façon à traduire le fait que les sphères ont même rayon), soit :

$$a_{1,1} = 0,88 \sqrt[3]{\frac{F\ r}{E}} \qquad (22)$$

- celui où les sphères ont des rayons différents, auquel cas on a :

$$a_{1,2} = 0,88 \sqrt[3]{\frac{F}{E} \cdot \frac{2}{(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})}}$$

En fait, nous avons vérifié qu'il n'était pas possible de comprimer des granules de poudre rigoureusement isodimensionnelles dans les conditions expérimentales retenues, c'est-à-dire sans ajout de liant à la poudre. En effet, dans ce cas il ne se produit qu'une déformation élastique sous l'action de l'effort de compression exercé et on ne peut obtenir un aggloméré de tenue mécanique conséquente une fois que la pression est relâchée. On en déduit donc que la pression maximale p_{11} s'exerçant au centre de l'aire de contact de deux granules isodimensionnels est inférieure ou égale à la limite élastique des deux corps :

D'où

$$p_{11} \leq \sigma_E \qquad \text{et} \qquad p_{11} = 1,5 \frac{F}{\pi a_{11}^2}$$

du moins tant que l'effort est appliqué.

Par suite, il est logique de supposer que la cohésion des agglomérés classiquement mis en forme sans addition de liant, est dûe au fait que les granules constituant la poudre utilisée ne sont pas isodimensionnels ; en conséquence, une déformation plastique plus ou moins importante doit se produire dans toute l'aire de contact créée entre les deux granules sous l'effet de la compression. Le calcul suivant permet de s'en rendre compte :

Soit $p_{1,2}$ la pression maximale s'exerçant au centre du cercle de contact entre deux granules de tailles différentes. A partir des relations de Herz on peut écrire (pour une même force appliquée respectivement à un système $r_1\ r_2$ ou $r_1\ r_1$) :

$$\frac{p_{1,2}}{p_{1,1}} = \left(\frac{a_{1,1}}{a_{1,2}}\right)^2$$

d'où

$$p_{1,2} = \left(\frac{a_{1,1}}{a_{1,2}}\right)^2 \cdot p_{1,1}$$

soit, en remplaçant $a_{1,1}$ et $a_{1,2}$ par leurs valeurs tirées des relations (20) et (22) et en posant $r = r_1$ dans la relation (22), il vient :

$$p_{1,2} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{r_1}{r_2}\right) \right]^{2/3} \cdot p_{1,1} \qquad (23)$$

Dans le cas de la poudre de fer considérée, le rayon des granules est compris entre 0,1 et 2 μm d'où un rapport de rayons extrêmes égal à 20

$$p_{1,2} \simeq \left[\frac{1}{2} (1 + 20) \right]^{2/3} \cdot p_{1,1} \qquad (\text{avec } p_{1,1} \leq \sigma_E) \qquad (23 \text{ bis})$$

$$p_{1,2} \simeq 4,8\ p_{1,1}$$

D'après BOWDEN / 125 /, et les travaux théoriques de HENCKY / 126 et ISHLINSKY / 127 /, on peut considérer qu'une déformation plastique homogène irréversible est réalisée dans toute l'aire de contact dans le cas où $p_{max} \simeq 3\ \sigma_E$. La relation (23 bis) vérifie sensiblement cette condition.

Ainsi, dans le cas d'un aggloméré mis en forme à partir de la poudre utilisée, il existe donc un certain nombre d'aires de contact pour lesquelles $p_{max} \geq 3\ \sigma_E$; ceci implique qu'une fraction des granules de la poudre est ainsi déformée plastiquement de façon irréversible ; ces granules se mettent à fritter dès que l'échantillon est porté à la température de traitement, tandis que la fraction restante des granules - étant déformés lors de la compresion, sous une pression $p_{max} < 3\ \sigma_E$ - est susceptible de se réarranger pendant le chauffage et les premiers temps du traitement thermique, puis de fritter une fois leur position finale atteinte.

III.2.2.2 - Calcul de l'effort moyen de contact entre granules exercé lors de la compression

Avant de passer au calcul concernant la fraction de granules qui se sont déformés de façon irréversible lors de la compression, il est nécessaire d'évaluer la valeur de la charge moyenne s'exerçant entre granules en contact. En fait il est assez

difficile de calculer la valeur réelle de cette charge moyenne, car l'effort global appliqué lors de la compression initiale se distribue de façon complexe en raison de l'hétérogénéité de taille des granules. Nous avons évalué l'ordre de grandeur de cette charge moyenne $\bar{F}$ à partir des relations (21) et (22) en supposant que les granules sont isodimensionnels et de rayon égal au rayon moyen de la distribution.

A partir des relations (21) et (22) il vient en effet :

$$\bar{F} = \left(\frac{2}{3}\ \pi\right)\ p\ a^2$$

$$a^2 = (0,88)^2 \left(\frac{\bar{F} r}{E}\right)^{2/3}$$

En éliminant a^2 entre les deux équations précédentes, $\bar{F}$ peut être exprimé de la façon suivante :

$$\bar{F} = (0,88)^6 \left(\frac{2\pi}{3}\right)^3 \left(\frac{\bar{r}}{E}\right)^2 p^3 \qquad (24)$$

Comme nous avons supposé que les granules sont isodimensionnels la pression maximale à relâcher est égale à la limite élastique $p \simeq \sigma_E$.

Quant à $\bar{r}$, il peut être calculé en fonction des paramètres de la distribution en taille, soit : ($\bar{r}$ = rayon moyen)

$$\bar{r} = r_o + p^{\nu}$$

$$\bar{r} = 0,1 + 2 \times 0,25 = 0,6\ \mu m = 6.10^{-4}\ mm$$

Les valeurs de la limite élastique du fer et du module d'Young étant respectivement :

$$p = \sigma_E = 2.10^4 \text{ g/mm}^2$$

$$E = 2.10^7 \text{ g/mm}^2$$

La charge moyenne par granule est égale à :

$$\boxed{\overline{F} = 3{,}04.10^{-8} \text{ g}}$$

III.2.2.3 - Fraction des granules déformés plastiquement lors de la compression

Selon BOWDEN / 127 / et les travaux théoriques de HENCKY / 126 / et ISHLINSKY / 127 /, on peut admettre que la pression maximale appliquée sur les granules, qui conduit à une déformation plastique homogène dans toute la zone avoisinant le contact, est sensiblement égale à trois fois la limite élastique.

Si l'on remplace dans la relation (23)

$$p_{12} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{r_1}{r_2}\right) \right]^{2/3} p_{11}$$

calculée au paragraphe III.2.2.1, p_{12} par $3\ \sigma_E$ et p_{11} par σ_E, il est facile d'accéder au rapport de rayons $\frac{r_1}{r_2}$, r_1 et r_2 étant les rayons des granules susceptibles d'être déformés de façon irréversible lors de la compression :

$$\frac{r_1}{r_2} = (3^{3/2} \times 2) - 1$$

$$\frac{r_1}{r_2} = 9{,}40$$

Comme le montre ce résultat, tout couple de granules déformés de façon irréversible est constitué de deux granules dont les rayons sont très différents. Ce sont donc les très petits granules de la distribution qui vont être déformés irréversiblement lorsqu'ils sont au contact des très gros granules de cette même distribution. Compte tenu des rayons extrêmes ($r_{min} = 0,1\ \mu m$ et $r_{max} = 2\ \mu m$) de cette distribution, on peut calculer les bornes des deux fractions de granules déformés plastiquement lors de la compression.

Nous avons trouvé les valeurs suivantes, reportées sur la figure 32.b :

pour $r_1 = 2\ \mu m$ $\qquad$ $r_{c_1} = 0,21\ \mu m$

pour $r_{c_2} = 0,94\ \mu m$ $\qquad$ $r_2 = 0,1\ \mu m$

La fraction g (r) des granules déformés plastiquement est donc représentée par la somme des deux aires hachurées. Sa valeur peut être estimée à partir des valeurs d'intégrales du type

$$\int_{o}^{r_i - r_o} f(r - r_o)\, d(r - r_o)$$

ou, en posant $r - r_o = R$, d'intégrales du type

$$\int_{o}^{R_i} f(R)\, dR = \int_{o}^{R_i} \alpha^2 R \exp(-\alpha R)\, dR$$

en tenant compte de la relation (18). La valeur de g (r) est donc :

$$g(r) = \alpha^2 \left[\int_{o}^{R_1} R \exp(-\alpha R)\, dR + \int_{o}^{R_{max}} R \exp(-\alpha R)\, dR - \int_{o}^{R_2} R \exp(-\alpha R)\, dR \right]$$

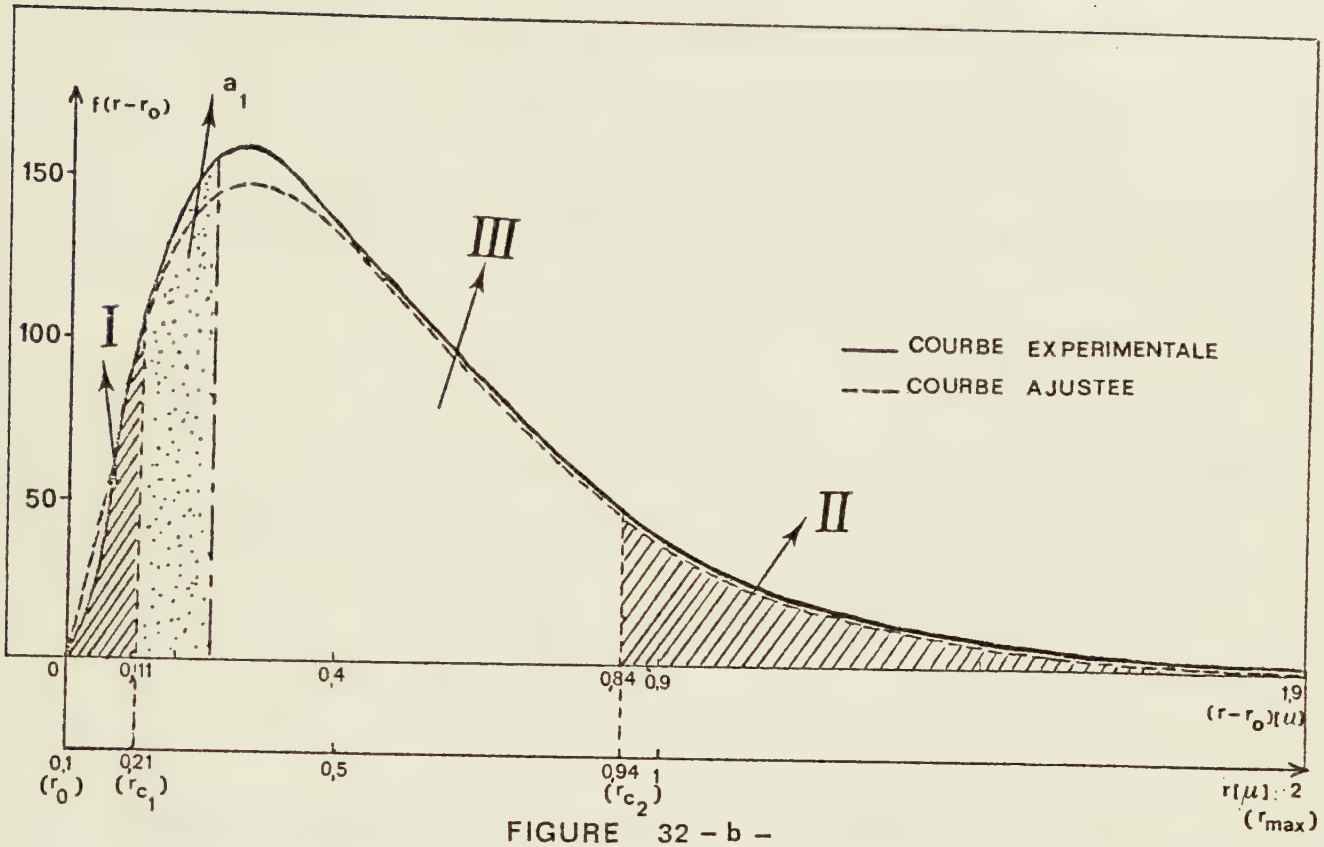

f(r−r0)
a1
150
100
50
I
III
II
COURBE EXPERIMENTALE
COURBE AJUSTEE
0
0,11
0,4
0,84
0,9
1,9
(r−r0)(u)
0,1
(r0)
0,21
(rc1)
0,5
0,94
(rc2)
1
r(μ) : 2
(rmax)

FIGURE 32 – b –

avec

$$R_1 = r_{c_1} - r_o = 0,21 - 0,10 = 0,11 \quad \mu m = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$R_{max} = r_{max} - r_o = 2 - 0,10 = 1,9 \quad \mu m = 19 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$R_2 = r_{c_2} - r_o = 0,94 - 0,10 = 0,84 \quad \mu m = 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$$

$$\alpha = 4 \cdot 10^3 \text{ mm}^{-1}$$

Soit :

$$g(r) = 1 - \left[(1 + \alpha R_1) \exp(- \alpha R_1) \right] + 1 - \left[(1 + \alpha R_{max}) \exp(- \alpha R_{max}) \right] - 1 + \left[(1 + \alpha R_2) \exp(- \alpha R_2) \right]$$

ou

$$g(r) = 1 - \left[1,44 \exp(- 0,44) + 8,6 \exp(- 7,6) \right] + 4,36 \exp(- 3,36)$$

$$g(r) = 0,222$$

III.2.2.4 - Fraction des granules susceptibles de se réarranger et évolution

La fraction de ces granules est évidemment égale à :

$$1 - g(r) = 0,778$$

Pour poursuivre le calcul nous ferons les trois hypothèses suivantes :

1°- On assimile la totalité des couples contenus dans la tranche $1 - g(r)$ à des systèmes pour lesquels $\frac{r_1}{r_2} = Cte$. Pour cela on divise $1 - g(r)$ en deux groupes :

. l'un $r_{c_1} < r < r_g$ (0,21)

. l'autre $r_g < r < r_{c_2}$ (0,94)

r_g, moyenne géométrique des deux valeurs r_{c_1} et r_{c_2} est égale à :

$$r_g = \sqrt{0,21 \times 0,94} \qquad \text{soit } r_g = 0,444\ \mu$$

Pour cette valeur constante de $\frac{r_1}{r_2}$, la pression p_{max} est également constante et vaut :

$$p_{12} = p_{max} = \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{r_1}{r_2}\right) \right]^{2/3} p_{11}$$

soit pour le rapport des rayons considéré comme constant :

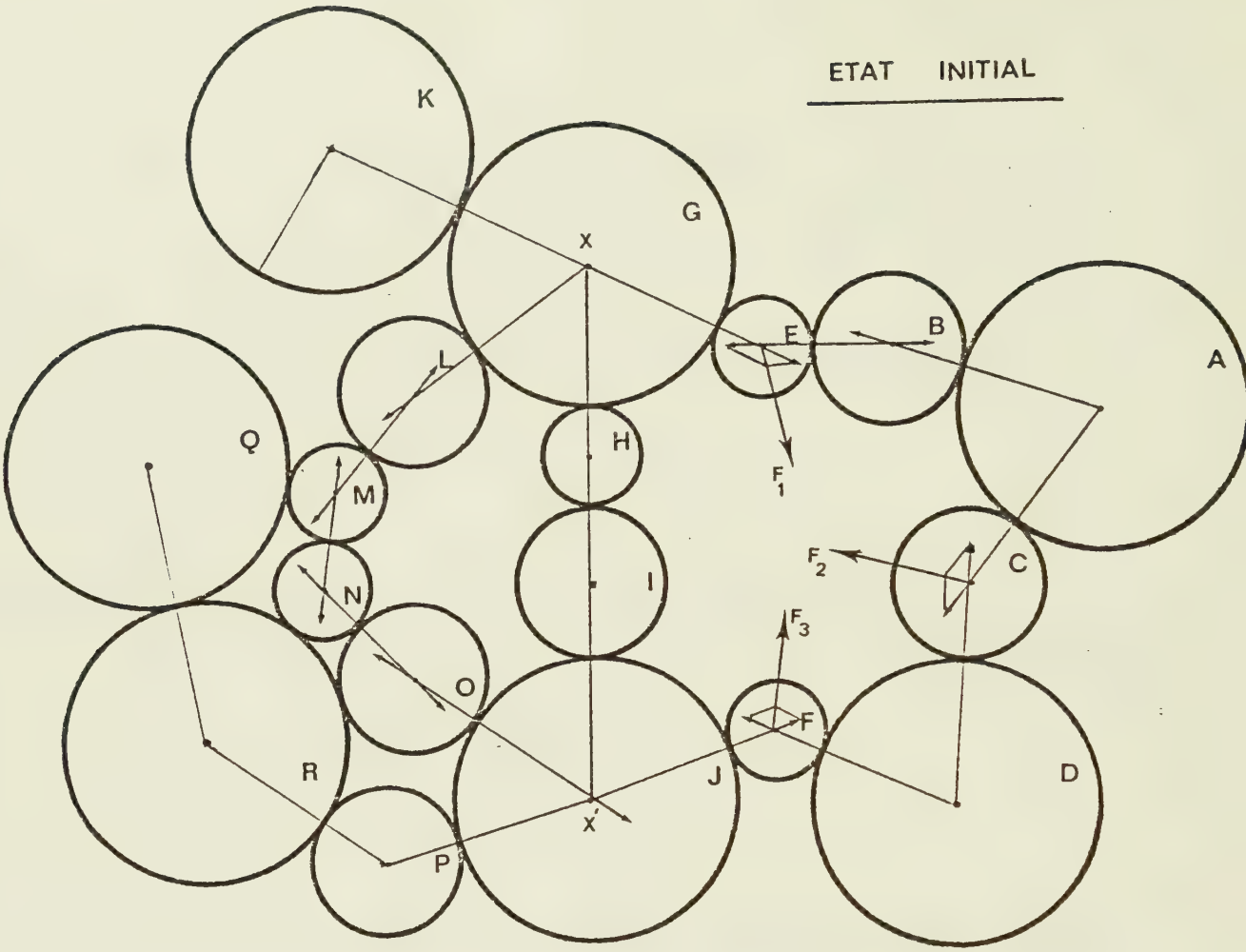
$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{0,94}{0,444} = \frac{0,444}{0,21} = 2,115$$

et avec $p_{11} = \sigma_E$, il vient

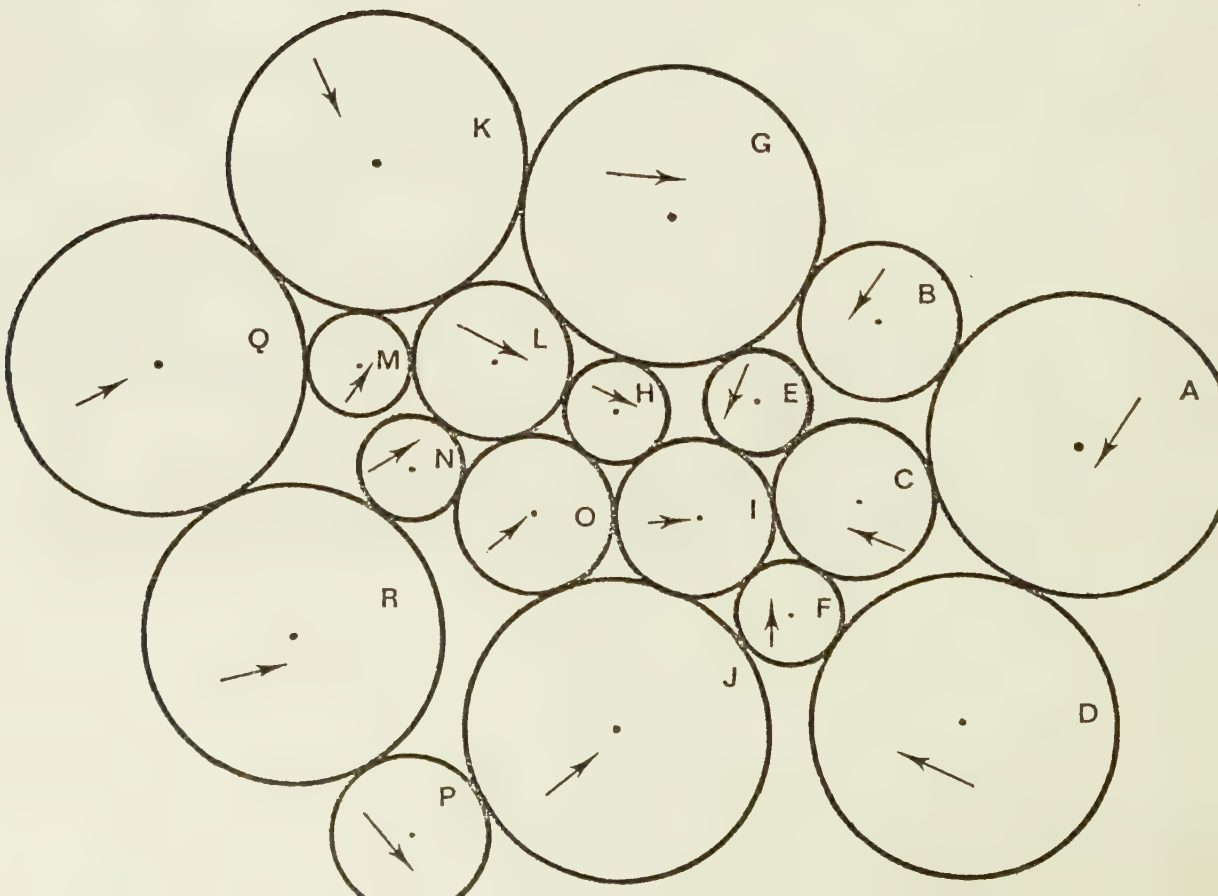
$$p_{max} = 1,344\ \sigma_E$$

2°- Le schéma de simulation que nous avons porté ci-dessous indique qu'il existe un ensemble de granules qui vont bouger vers l'espace intérieur qu'elles entourent. Pour autant il y a des exceptions. Ainsi, les granules alignés suivant l'axe XX' ne peuvent pas bouger en premier parce qu'ils sont bloqués par les granules qui les entourent, tandis que des granules tels que P vont s'orienter vers l'espace voisin.

ETAT INITIAL



ETAT FINAL



En définitive, on constate que tous les couples de la fraction $1 - g(r)$ définis ci-avant ne peuvent pas se déplacer en même temps dès le début du processus de réarrangement. On est donc conduit à prendre en compte des portions de la fraction $1 - g(r)$ qui vont se réarranger progressivement en fonction du temps. Nous avons représenté ces portions par une aire telle que celle indiquée par a_1 sur la figure 32.b.

La portion représentée par la somme des aires I et II correspond donc à $g(r)$, tandis que la portion représentée par l'aire III représente $1 - g(r)$.

En principe les granules de la fraction II sont couplés avec ceux de la fraction I, mais nous admettons cependant qu'ils peuvent donner des associations avec certains des plus petits granules de la fraction III, car le déformation qu'ils ont acquis lors de la compression est relativement moins importante que celle acquise par les granules représentés dans l'aire I lesquels sont déformés de façon irréversible.

De fait le schéma indiqué à la page 70 qui représente en fait le passage d'un groupe de granules de l'état initial (après compression) à l'état final (après réarrangement, n'est possible que si en premier les granules les plus petits commencent à bouger. Ceci justifie donc que la limite inférieure d'une aire du type a_1 soit confondue avec $r_{c_1} = 0{,}21 \ \mu m$.

Il faut donc maintenant définir l'abscisse de la borne supérieure de l'aire a_1 , que nous appellerons r_v . En posant :

$$\frac{r_1}{r_2} = K \ , \quad \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} = \frac{1}{r_1}(1 + K) = \frac{1}{r_v}(1 + K)$$

l'équation (20) devient :

$$a = 0,88 \left(\frac{\bar{F}}{E} \cdot \frac{2}{\frac{1}{r_v} (1 + K)} \right)^{1/3}$$

Par combinaison avec l'équation (21) on obtient la relation suivante :

$$r_v = \frac{0,246 \ (1 + K) \ E \ \bar{F}_{eff}^{1/2}}{(p_{max})^{3/2}}$$

Cette relation est évidemment valable à la limite pour $r_v = r_{c_1}$ et $p_{max} = 1,344 \ \sigma_E$, à l'état initial du réarrangement. En fonction du temps, p_{max} initiale tend à diminuer et sera appelée dans la suite $\sigma_{efficace}$; par suite pour $r = r_v$, σ_{eff} est $< p_{max}$ ce qui justifie que r_v soit $>$ à r_{c_1}.

Comme au temps $t = t_o$, on a :

$$r_{c_1} = \frac{0,246 \ (1 + K) \ E \ \bar{F}_{max}^{1/2}}{(p_{max})^{3/2}} \qquad (25)$$

pour $t > t_o$ on a :

$$r_v = \frac{0,246 \ (1 + K) \ E \ \bar{F}_{eff}^{1/2}}{(\sigma_{eff})^{3/2}} \qquad (26)$$

En fait, les valeurs de $\bar{F}_{eff}$ et σ_{eff} nécessaires pour calculer r_v sont inférieures à $\bar{F}_{max}$ et p_{max}.

Le rapport $\frac{r_v}{r_c}$ est donc égal à :

$$\frac{r_v}{r_c} = \left(\frac{p_{max}}{\sigma_{eff}}\right)^{3/2} \left(\frac{\overline{F}_{eff}}{\overline{F}_{max}}\right)^{1/2}$$

Bien que $\overline{F}_{eff}$ ait tendance à régresser en même temps que σ_{eff}, sa variation dans le temps reste certainement limitée car le frittage des granules de la fraction g (r) augmente la cohésion de l'aggloméré et bride l'ensemble des granules, en créant parallèlement une force moyenne de cohésion (qui s'oppose donc à la chute trop sensible de $\overline{F}_{eff}$). Nous considérons donc que $\overline{F}_{eff} \simeq \overline{F}_{max}$ et donc

$$\frac{r_v}{r_c} \simeq \left(\frac{p_{max}}{\sigma_{eff}}\right)^{3/2} \qquad (27)$$

Il faut donc maintenant faire une troisième hypothèse, concernant la loi de décroissance de σ_{eff} en fonction du temps, c'est-à-dire considérer une loi classique de relaxation.

3°- D'après CRUSSARD / 130 /, la relaxation peut s'effectuer suivant deux types de lois :

- soit <u>parabolique</u> dans le stade initial (courtes durées), elle s'exprime alors par la relation :

$$\sigma_{e_{ff}} = \sigma_o - a\, t^{m'}$$

dans laquelle :

σ_o est la contrainte initiale et $m' > 0$

σ_{eff} est la contrainte efficace conduisant à la relaxation.

- soit <u>hyperbolique</u> dans les stades plus avancés (longues durées) ; elle est alors de la forme :

$$\sigma_{eff} = \frac{Cte}{(t + t_o)^m} = \frac{Cte}{t_o^m \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^m} \qquad (28)$$

avec $1 < m < 1,5$ pour les aciers.

Dans le cas présent le réarrangement des granules s'opère pendant des temps relativement longs et nous avons donc seulement considéré la loi de type hyperbolique ; nous avons par ailleurs supposé que la contrainte σ_{eff} ne varie sensiblement pas dans le domaine des températures étudiées. Dans la loi de relaxation t_o est un paramètre dépendant de la température dont la valeur est d'autant plus notable que la température est plus basse / 130 / : la loi de variation de t_o est du type :

$$t_o = t_o^{\circ} \exp\left(\frac{\Delta H_2}{RT}\right) \qquad (28 \text{ bis})$$

dans laquelle :

- ΔH_2 correspond à l'énergie d'activation nécessaire pour la relaxation des contraintes σ_{eff} conduisant au réarrangement
- t_o correspond au temps à partir duquel le réarrangement débute suivant la loi hyperbolique.

Comme l'on considère comme loi de relaxation celle définie par la relation (28), il suffit d'évaluer la constante définie dans cette relation ; soit σ_i la valeur initiale de la contrainte efficace, on a donc :

$$\text{à } t = 0 \qquad p_{max} = \sigma_{eff} = \sigma_i = \frac{C^{te}}{t_o^m}$$

d'où $Cte = \sigma_i \cdot t_o^m$

soit $$\sigma_{eff} = \frac{\sigma_i t_o^m}{t_o^m \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^m} = \sigma_i \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{-m}$$

La relation (27) devient :

$$r_v = r_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \qquad (29)$$

Le réarrangement des granules ne peut conduire qu'à l'enregistrement d'un retrait, dont la valeur maximale $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}$ est égale au tiers du volume libre (exprimé en valeur relative) existant entre les granules. Cette valeur a été évaluée à partir des densités d_1 et d_2 des agglomérés comprimés respectivement sous 5 et 10 t/cm^2. Pour la valeur de 5 t/cm^2 de la pression, le réarrangement se traduit par une première portion de la courbe de retrait, qui se raccorde à la courbe classique de frittage avec un changement de pente accusé ; par contre, à partir d'une valeur de la pression égale à 10 t/cm^2, seule la courbe classique de frittage est observée.

La valeur du retrait maximal est :

$$\left|\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}\right| \simeq \frac{1}{3}\left(\frac{d_2 - d_1}{d_2}\right) = \frac{6{,}20 - 6{,}07}{6{,}07} = 7.10^{-3}$$

Le retrait dû au réarrangement qui varie entre 0 et $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}$ peut être exprimé en fonction du temps sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} \left[g(r_v - r_o) - g(r_c - r_o) \right] \qquad (29 \text{ bis})$$

En posant :

$$R_v = (r_v - r_o)$$

$$R_c = (r_c - r_o)$$

et

$$x_v = \alpha R_v \qquad x_c = \alpha R_c$$

l'expression (29 bis) devient :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} \left[g(x_v) - g(x_c) \right]$$

avec

$$g(x) = \int_o^{x_i} f(R)\, dR$$

d'où

$$g(x_v) = 1 - (1 + x_v) \exp(- x_v)$$

et

$$g(x_c) = 1 - (1 + x_c) \exp(- x_c)$$

Par suite :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} \left[(1 + x_c) \exp(- x_c) - (1 + x_v) \exp(- x_v) \right] \qquad (30)$$

III.2.3 - Influence du traitement isotherme

Le système constitué par les granules mis en contact lors de la mise en forme de l'aggloméré peut évoluer de trois façons différentes :

- par frittage des granules dont les rayons sont respectivement compris d'une part entre r_o et r_c, d'autre part entre r_{c_2} et r_{max} ; les plus petits granules sont

déformés irréversiblement lors de la compression. Ce frittage intéresse la fraction g (r) calculée précédemment (paragraphe III.2.2.3).

- par réarrangement des granules de rayons compris entre r_{c_1} et r_{c_2}, intéressant la fraction $1 - g(r)$ de la totalité de granules présents.
- par frittage des granules qui viennent de se réarranger et qui cessent désormais de bouger.

III.2.3.1 - Retrait dû à la fraction g (r) des granules déformés irréversiblement lors de la compression, qui frittent dès la mise en température

Ce retrait concerne la fraction g (r) des granules qui frittent avec la loi classique du type :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{f_1} = g(r)\ k\ t^n$$

avec

$$k = k_o \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right) \qquad (31)$$

dans laquelle ΔH_1 correspond à l'énergie d'activation du mécanisme de frittage considéré.

III.2.3.2 - Retrait dû à la fraction des granules susceptibles de se réarranger

Ce retrait concerne la fraction $1 - g(r)$ des granules. Il a été évalué précédemment dans le Chapitre III.2.2.4. Il est décrit sous la forme suivante :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} \left[(1 + x_c) \exp(- x_c) - (1 + x_v) \exp(- x_v) \right]$$

III.2.3.3 - Retrait dû au frittage de la fraction $[g(x_v) - g(x_c)]$ des granules qui se sont réarrangés (dont la valeur maximale est $[1 - g(r)]$).

Nous avons supposé que le frittage dépend de la vitesse du réarrangement de la fraction $g(x_v) - g(x_c)$ des granules. Le retrait qui lui est associé s'exprime sous la forme du produit de convolution suivant :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{f_2} = k \int_o^t (t - t')^n \frac{d\left[g(x_v) - g(x_c)\right]_{t'}}{dt'} dt' \qquad (32)$$

t' est un temps variant entre 0 et t , à partir duquel un couple de granules s'est réarrangé et commence à fritter.

III.2.3.4 - Retrait total, somme des retraits dûs aux phénomènes de réarrangement et de frittage

Ce retrait a pour expression :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_t = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{f_1} + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r + \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{f_2}$$

soit en posant par souci de simplification pour la suite :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_r = g(t)$$

$$g(r) = \beta$$

$$1 - g(r) = (1 - \beta)$$

$$g(t') = g(x_v) - g(x_c)$$

il vient :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_t = g(t) + \beta k t^n + k \int_o^t (t - t')^n \frac{d g(t')}{dt'} dt' \qquad (33)$$

La courbe théorique décrite par cette relation présentera un changement de pente quand la somme des dérivées secondes du deuxième membre de l'équation (33) s'annulera / 129 /.

- Calcul des dérivées secondes

a) de $g(t)$

On a d'abord à partir de la relation (30)

$$\frac{d g(t)}{dt} = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} \left[x_v \exp(- x_v) \frac{d x_v}{dt} \right]$$

En remplaçant x_v par sa valeur tirée de la relation (29) (avec $x_v = \alpha r_v$) on peut écrire :

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}} \frac{d g(t)}{dt} = x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \exp\left[- x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \right]$$

$$\cdot \frac{3m}{2} \cdot \frac{x_c}{t_o} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2 - 1} = \frac{x_c^2}{t_o} \frac{3m}{2} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m - 1}$$

$$\exp\left[- x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \right] \qquad (34)$$

Nous calculons maintenant pour quelle valeur la dérivée seconde $\frac{d^2 g}{dt^2}$ s'annule de façon à trouver l'extremum de la courbe $\frac{d g(t)}{dt} = f(t)$.

Il vient :

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}} \frac{d^2 g(t)}{dt^2} = \frac{x_c^2}{t_o} \frac{3m}{2} \left\{ \frac{3m-1}{t_o} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m-2} \right.$$

$$\left. \exp - \left[x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \right] \right\} - \left\{ \frac{x_c^2}{t_o} \frac{3m}{2} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m-1} \frac{x_c}{t_o} \frac{3m}{2} \right.$$

$$\left. \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2-1} \exp - \left[x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \right] \right\}$$

Il vient donc :

$$\frac{1}{\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max}} \frac{d^2 g(t)}{dt^2} = \frac{x_c^2}{t_o^2} \cdot \frac{3m}{2} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m-2} \exp(-x_v)$$

$$\left[(3m-1) - \frac{3m\, x_c}{2} \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} \right] \qquad (35)$$

Cette dernière expression s'annule lorsque :

$$(3m-1) = \frac{3m}{2} x_c \left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2}$$

soit :

$$\left(1 + \frac{t}{t_o}\right)^{3m/2} = \frac{2(3m-1)}{3m\, x_c}$$

Comme t est forcément positif et que $m \geq 1$, il s'ensuit que :

$$\frac{2(3m-1)}{3m\, x_c} > 1$$

En considérant les chiffres indiqués par CRUSSARD en ce qui concerne les valeurs de m dans le cas des aciers, il vient : $x_c < 1,33$ pour $m = 1$, et $x_c < 1,55$ pour $m = 1,5$.

Compte tenu de l'expression de x en fonction de r, nous avons considéré implicitement précédemment

$$x_c = \alpha (r_c - r_o) = 4.10^3 . 0,11.10^{-3} = 0,44$$

valeur qui est bien inférieure à celles indiquées ci-dessus : la courbe g (t) présentera donc un point d'inflexion.

En fait, nous verrons par la suite qu'il est nécessaire d'ajuster un peu cette valeur pour que les courbes théoriques et expérimentales coïncident. Ceci n'est pas étonnant du fait des approximations qu'il a été nécessaire de faire pour poursuivre le calcul.

b) de $\beta k t^n$

Posons :

$$y = \beta k t^n$$

$$\frac{dy}{dt} = \beta n k t^{n-1}$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \beta n (n-1) k t^{n-2}$$

comme n, paramètre de la loi classique de frittage a été choisi égal à 0,32 (cas d'un frittage contrôlé par la diffusion intergranulaire), il vient

$$\frac{d^2y}{dt^2} = - 0,217 k t^{-1,68}$$

$\frac{d^2y}{dt^2}$ est donc toujours négative et la courbe $(\frac{\Delta L}{L})_{f_1}$ ne présente pas de point d'inflexion.

c) du produit de convolution

Ce produit n'a pas d'expression analytique, et nous ne pouvons donc pas calculer sa dérivée seconde.

Les changements de pente de la courbe $(\frac{\Delta L}{L})_t$ ne peuvent donc pas être calculés analytiquement mais numériquement. (voir schéma page 82 bis).

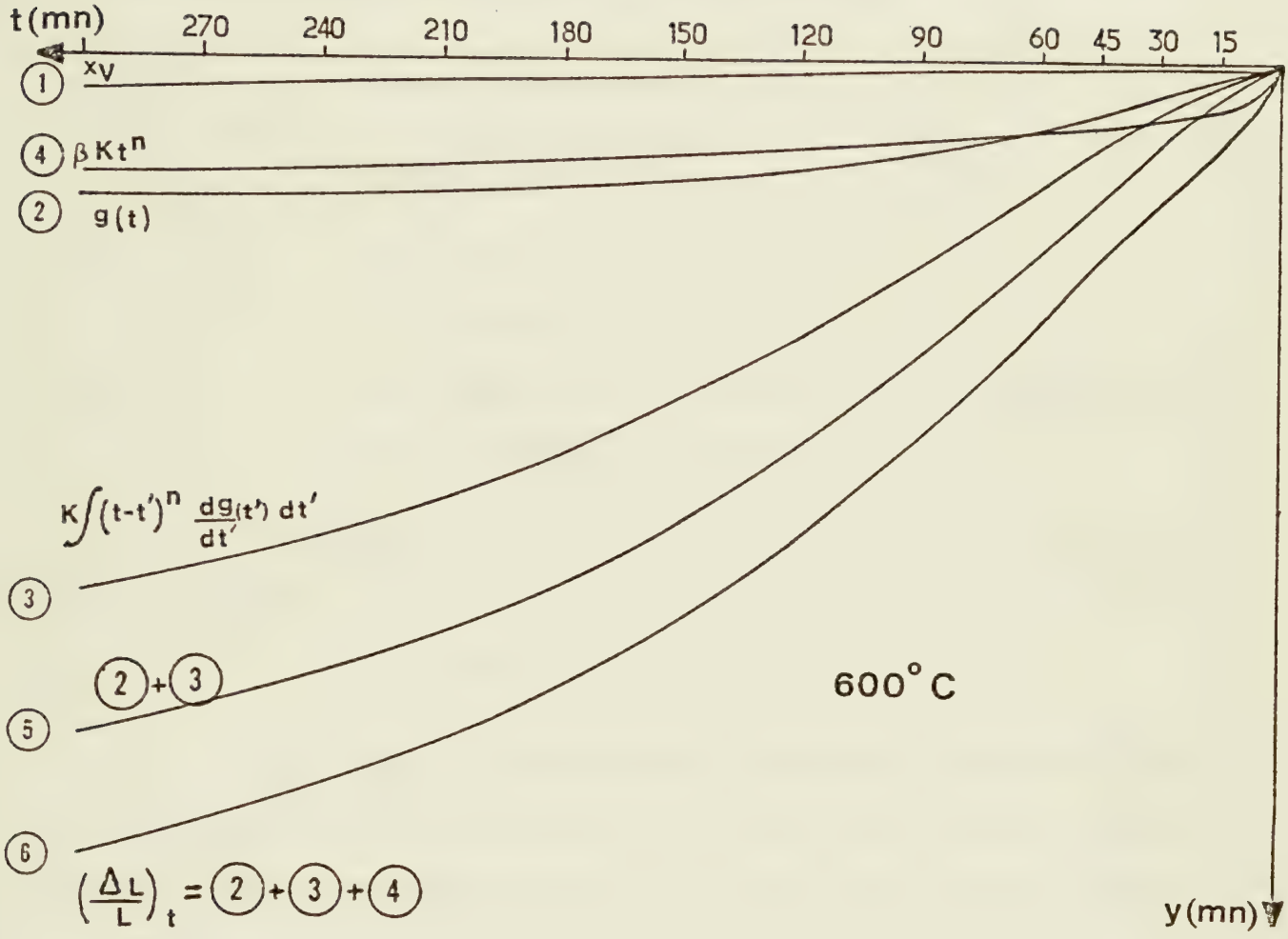
III.3 - Ajustement des courbes expérimentales obtenues à partir des agglomérés comprimés sous 5 t/cm^2

La courbe théorique décrite par la relation (33) peut s'expliciter sous la forme suivante :

$$(\frac{\Delta L}{L})_t = (\frac{\Delta L}{L})_{max} \left\{ \left[(1 + x_c) \exp(-x_c) \right] - \left[1 + (x_c)(1 + \frac{t}{t_o})^{3m/2} \right] \exp\left[-(x_c)(1 + \frac{t}{t_o})^{3m/2} \right] \right\} + \beta k t^n + k \int_o^t (t - t')^n \frac{d g(t')}{dt'} dt' \qquad (36)$$

dans laquelle l'intégrale que nous appellerons I_1 est égale d'après la relation (34) à :

$$I_1 = (\frac{\Delta L}{L})_{max} \cdot \frac{x_c^2}{t_o} \cdot \frac{3m}{2} \int_o^{t'} (1 + \frac{t'}{t_o})^{3m-1} \cdot (t - t')^n \cdot \exp\left[-x_c (1 + \frac{t'}{t_o})^{3m/2} \right] dt'$$


t(mn)
270
240
210
180
150
120
90
60
45
30
15
① xy
④ βKt^n
② g(t)
K∫(t-t')^n dg(t')/dt' dt'
③
②+③
⑤
600°C
⑥
(ΔL/L)_t = ② + ③ + ④
y(mn)

Cette dernière intégrale n'a pas de solution analytique, elle a dû être pour m quelconque $\neq \frac{2}{3}$ calculée numériquement.

La relation (36) a été ajustée sur les courbes expérimentales obtenues à différentes températures en injectant les valeurs suivantes :

- $(\frac{\Delta L}{L})_{max}$ a été pris égal à 7.10^{-3} (III.2.2.4)
- x_c a été pris égal à 0,44
- m a été pris égal à 1
- β a été pris égal à 0,22
- t_o a été défini ci-avant ; il dépend de la température suivant une loi du type (28 bis) (III.2.2.4).

L'énergie d'activation ΔH_2 du réarrangement a été prise égale à 12 K.cal./mole. Cette valeur a été déduite de la variation de Log de t_c en fonction de 1/T ; figure 33 (page 59) - Tableau VII.

La valeur de k, a été calculée à partir de la loi de variation classique $k = k_o \exp - (\frac{\Delta H_1}{RT})$ dans laquelle ΔH_1 correspond à l'énergie d'activation du stade classique du frittage décrit par la loi en $k\,t^n$ avec $n = 0,32$. Nous avons considéré $\Delta H_1 = 30$ k.cal./mole, valeur trouvée expérimentalement dans le cas des essais effectués après une mise en chauffe lente / 114 /.

Le programme utilisé pour obtenir les courbes théoriques est indiqué dans l'Annexe III.

TABLEAU VII

T (°C)	T (°K)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ (K^{-1})	t_c (min)
555	828	1,208	55
572	845	1,183	53
600	873	1,145	45
625	898	1,114	35
650	923	1,083	31
695	968	1,033	20

III.3.1 - Résultats obtenus par ajustement des courbes théoriques et expérimentales

Nous avons obtenu les meilleurs ajustement des courbes théoriques et expérimentales pour les valeurs indiquées dans le Tableau VIII. A titre d'exemple les courbes expérimentales et théoriques obtenues pour les températures de 600 et 650°C sont portées sur les figures 34 et 35. On remarque :

- un bon accord entre les courbes théoriques et les courbes expérimentales dans la limite de la barre d'erreur portée sur la courbe expérimentale. Nous avons en effet vérifié que des échantillons comprimés sous la même pression et maintenus à la même température ne donnent jamais exactement la même courbe de retrait, ce qui peut être dû aux conditions non reproductibles de la compression.

- le point d'inflexion de la courbe expérimentale à $t = t_c$ coïncide bien avec celui de la courbe théorique.

- la valeur $(\frac{\Delta L}{L})_\infty$ correspondant au retrait dû uniquement au réarrangement peut être déduit à partir de la relation (30) dans laquelle x_v tend vers x_g, pour des temps suffisamment grands ; on a en effet :

$$(\frac{\Delta L}{L})_\infty = (\frac{\Delta L}{L})_{max} \left[(1 + x_c) \exp(- x_c) - (1 + x_g) \exp(- x_g) \right]$$

expression dans laquelle

$$(\frac{\Delta L}{L})_{max} = 7.10^{-3}$$

avec $x_c = \alpha r_{c_1} = 4 \times 0,11 = 0,44$

et $x_g = \alpha r_g = 4 \times 0,344 = 1,376$

ce qui conduit à une valeur de

$$(\frac{\Delta L}{L})_\infty = 2,3.10^{-3}$$

TABLEAU VIII

T (°C)	T (°K)	$10^3 \cdot \frac{1}{T}$ ($°K^{-1}$)	$k = \frac{K'}{k\, L_o = 2\,160}$ chauffe lente	$k\ 10^{+3}$ chauffe rapide	t_o (min)
555	828	1,208	4,94	1,85	200,1
582	855	1,170	7,59	4,25	120,3
600	873	1,145	8,50	5,50	100,0
625	898	1,114	11,56	8,56	75,8
650	923	1,083	13,32	12,50	60,2
695	968	1,033	15,86	16,66	39,9

avec comme paramètres constants :

$n = 0,32$

$x_c = 1 \quad (\neq 0,44)$

$m = 1$

$\beta = 0,1275 \quad (\neq 0,22)$

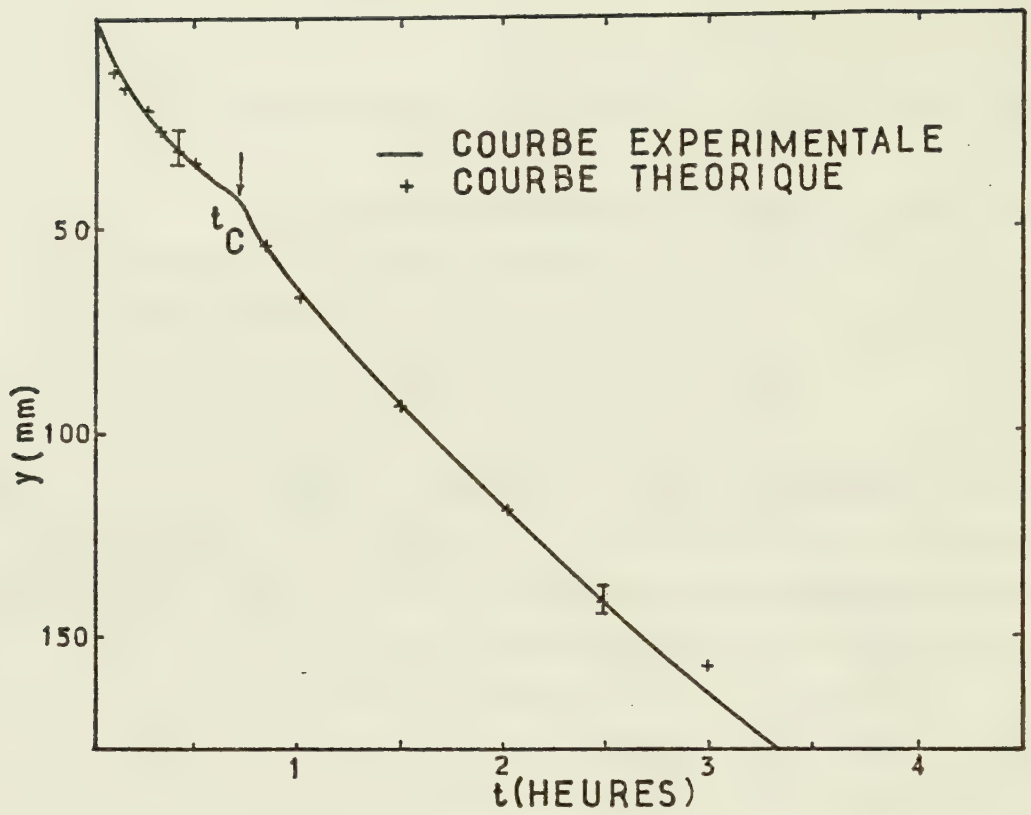


Fig. 34 - Courbe dilatométrique obtenue à 600 °C à partir d'un échantillon de fer après une mise en chauffe rapide et courbe ajustée.

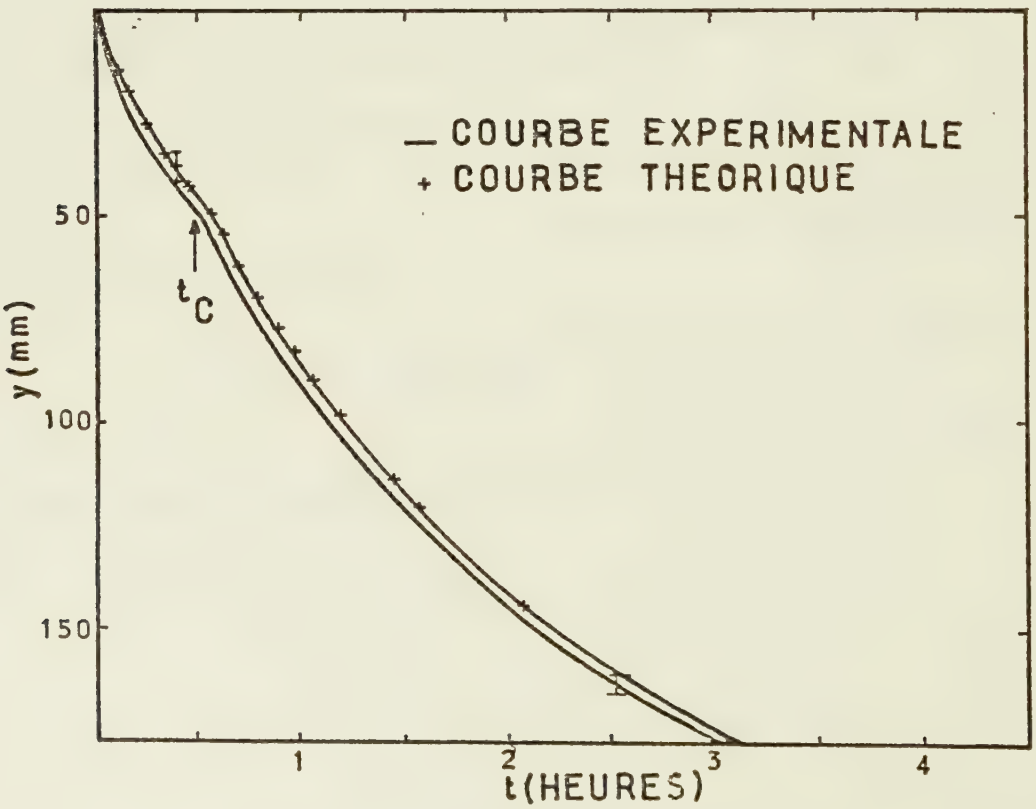


Fig. 35 - Courbe dilatométrique obtenue à 650°C à partir d'un échantillon de fer après mise en chauffe rapide et courbe ajustée.

Ce résultat est en accord avec la valeur obtenue dans une étude récente / 86 / pour $(\frac{\Delta L}{L})_\infty$ dénommé A qui était de l'ordre de 3.10^{-3}. En fait l'équation qui avait été proposée de façon empirique pour décrire les résultats expérimentaux était trop simple. Il faut lui substituer l'équation suivante :

$$(\frac{\Delta L}{L})_r = (\frac{\Delta L}{L})_{max} \left[(1 + x_c) \exp(- x_c) - (1 + x_v) \exp(- x_v) \right] \qquad (37)$$

- la valeur du temps de relaxation τ , qui avait été calculée dans une étude précédente / 86 / pour des temps t très petits (c'est-à-dire seulement au voisinage de l'origine des temps) à partir de la relation

$$(\frac{\Delta L}{L})_r = A \left[1 - \exp(- \frac{t}{\tau}) \right] \qquad (38)$$

est accessible à partir de la relation (37) dans laquelle

$$(1 + x_v) \exp(- x_v) = \left[1 + (x_c)(1 + \frac{t}{t_o})^{3\,m/2} \right] \exp \left[(- x_c)(1 + \frac{t}{t_o})^{3\,m/2} \right]$$

$$\cong \left[1 + (x_c)(1 + \frac{t}{t_o})^{3\,m/2} \right] \exp \left[(- x_c)(1 + \frac{3\,m}{2} \cdot \frac{t}{t_o}) \right]$$

$$\cong \left[1 + (x_c)(1 + \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o}) \right] \exp \left[- x_c (1 + \frac{3\,m}{2} \cdot \frac{t}{t_o}) \right]$$

$$\cong (1 + x_c + x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o}) \cdot \exp(- x_c) \cdot \exp(- x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o})$$

$$\cong \left[(1 + x_c) \exp(- x_c) + x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} \exp(- x_c) \right] (1 - x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o})$$

en se limitant au premier ordre on obtient :

$$\simeq \left[(1 + x_c) \exp (- x_c) (1 - x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o}) + x_c \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} \exp (- x_c) \right]$$

$$\simeq \left[(1 + x_c) \exp (- x_c) - x_c^2 \exp (- x_c) \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} \right]$$

d'où

$$g(t) = \left(\frac{\Delta L}{L}\right)_{max} x_c^2 \exp (- x_c) \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} \qquad (39$$

En identifiant les équations (38) et (39) il vient :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} x_c^2 \exp - x_c = \frac{3\,m}{2} \frac{t}{t_o} x_c^2 \frac{(\exp - x_c)(1 + x_c)}{1 + x_c}$$

avec $x_c = 0,44 \quad (1 + x_c)(\exp - x_c) = 0,927 \simeq 1$

d'où

$$\frac{1}{\tau} = \frac{3\,m}{2} \frac{1}{t_o} \frac{x_c^2}{(1 + x_c)}$$

soit comme $x_c = 1$ et $m = 1$ (valeurs déduites de l'ajustement) :

$$\tau = \frac{4}{3} t_o$$

On accède au temps élémentaire τ_o de relaxation à partir de la relation

$$\tau = \tau_o \exp \left(\frac{\Delta H_3}{RT}\right) \text{ / 86 /.}$$

La valeur trouvée pour τ_o, de l'ordre de 10^{-3} minutes est en accord avec le tem de relaxation élémentaire classique. Sur la figure 36 nous avons porté les différent valeurs obtenues pour τ en fonction de la température : la valeur de ΔH_3 alors trouvée est de 18 Kcal/mole (ce que permet de retrouver facilemen

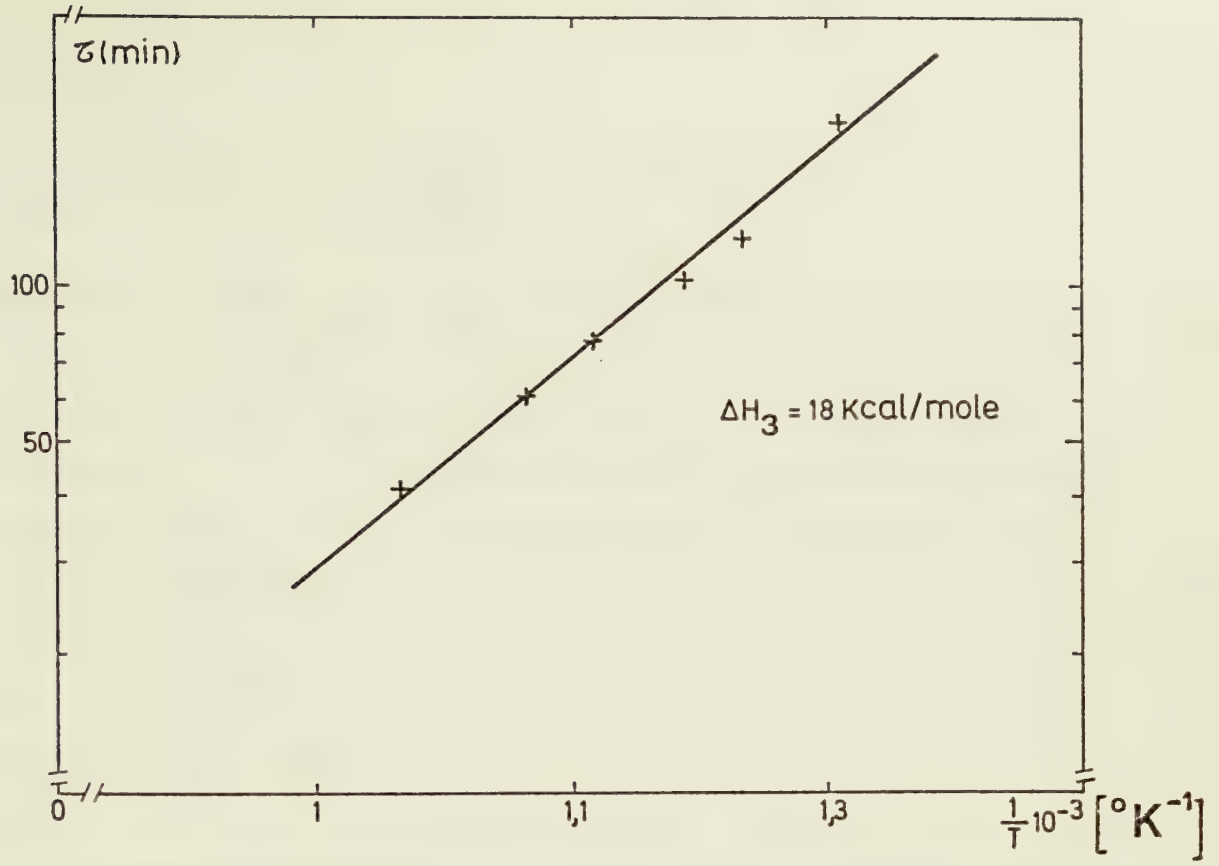


Fig.36 - Energie d'activation due au réarrangement calculée à partir des temps de relaxation τ après ajustement des courbes expérimentales.

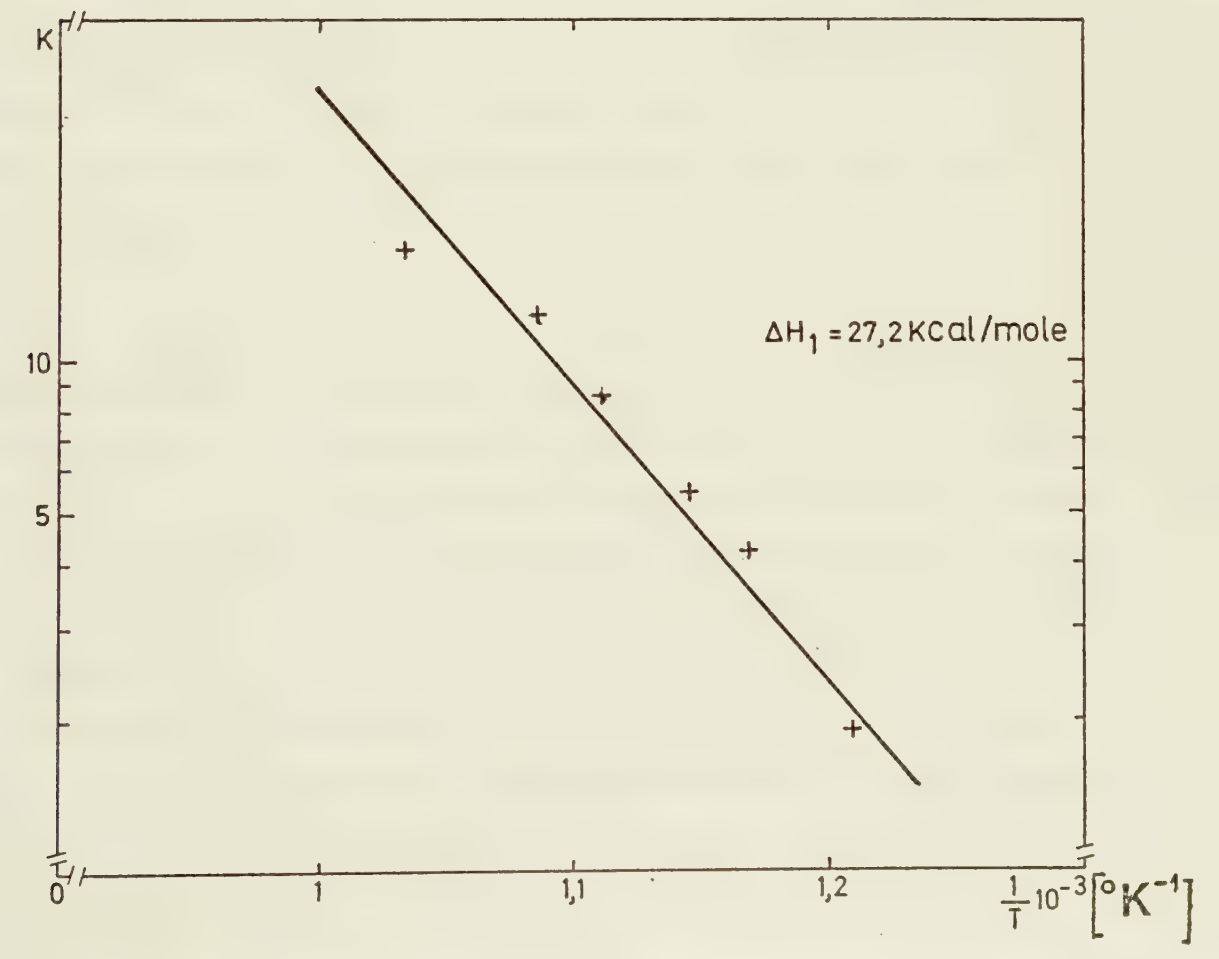


Fig.37 - Energie d'activation due au frittage de la poudre de fer après ajustement des courbes expérimentales.

la figure 36) ; cette valeur a été proposée pour rendre compte de l'énergie d'activation du processus de réarrangement.

- les valeurs des constantes k de frittage obtenues à différentes températures après ajustement sont légèrement différentes de celles obtenues lors des chauffes lentes, Tableau VIII. Ceci nous a conduit à une valeur pour l'énergie d'activation du frittage pur égale à $\Delta H_1 = 27,2$ Kcal/mole (figure 37). Les écarts que l'on observe entre les valeurs de k et de ΔH_1 après une chauffe rapide ou lente sont dûs au fait que, lors du dépouillement des courbes obtenues après une mise en température lente, le retrait que nous avons attribué à un réarrangement (qui se traduisait par la valeur $y'_o \simeq$ constante) est en fait dû à la convolution des phénomènes de réarrangement et de frittage.

III.4 - Influence de la pression de compression sur le phénomène de réarrangement

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que le nombre de contacts créés entre granules est fonction de la pression appliquée. Le fait d'augmenter la valeur de la charge $\overline{F}$ initiale par contact conduit à la création de contacts plus nombreux entre granules et, par voie de conséquence, doit accroître la valeur de x_c (définie au paragraphe III.2.2.4).

De fait on peut imaginer que le nombre de granules de faible taille déformés plastiquement doit augmenter ; pour autant cela n'implique pas que la pression exercée dans ces granules s'écarte notablement de la valeur précédemment admise, soit $3\ \sigma_E$ (l'influence directe de l'accroissement de l'effort de compression a pour premier effet de tasser mécaniquement les granules et donc de dissiper ainsi en grande partie l'excès d'énergie mécanique). Par ailleurs, les systèmes de granules (de plus forte taille) dont le rapport des rayons est inférieur à une valeur critique sont toujours déformés élastiquement ; cependant on peut valablement supposer que, avec l'augmentation de l'effort de compression, la pression exercée dans les zones de contact correspondantes doit excéder σ_E : nous conviendrons de l'exprimer sous la forme $n\ \sigma_E$, avec $1 < n < 3$.

En reprenant l'équation (23), dans laquelle on fait désormais

$$p_{12} \cong 3\,\sigma_E \qquad\qquad p_{11} \cong n\,\sigma_E$$

il vient

$$\frac{r_1}{r_2} \cong 2\left(\frac{3}{n}\right)^{3/2} - 1 \qquad \text{(39 bis)}$$

Dans cette expression r_2 représente la taille minimale des granules de la distribution. Si donc la pression P (pression de compression) augmente, n croît parallèlement et, par suite, r_1 doit chuter.

Diversement si l'on considère maintenant la borne supérieure de la distribution, on a alors r_1 = Cte = 2 μ m ; la relation précédente montre évidemment que si n croît r_2 doit croître : dans ce cas r_2 représente r_c ou, à un facteur près (α) la variable x_c .

Cette analyse montre finalement que, si P augmente, la fraction 1 - g (r) considérée précédemment diminue, ou - ce qui est équivalent - que les deux bornes internes r_{c_1} et r_{c_2} doivent se rapprocher l'une de l'autre. Il est exclu d'étendre ce raisonnement au cas limite où ces deux bornes seraient confondues : les hypothèses précédemment formulées cessant d'être alors valables.

D'autre part, on a vu au paragraphe III.2.3.4 que théoriquement le phénomène de réarrangement, et en particulier le point d'inflexion qui lui est associ devait disparaître si

$$x_c \geq 1{,}333$$

On peut donc calculer les nouvelles valeurs prises pour les bornes (ainsi que les fractions g (r) et 1 - g (r) mises en jeu) lorsque x_c atteint la valeu critique précédente. Le calcul donne :

$$x_c = 1,333 = 4.10^3 (r_c - r_o)\, 10^{-3} \qquad \text{d'où} \qquad r_c = 0,433 \ \mu m$$

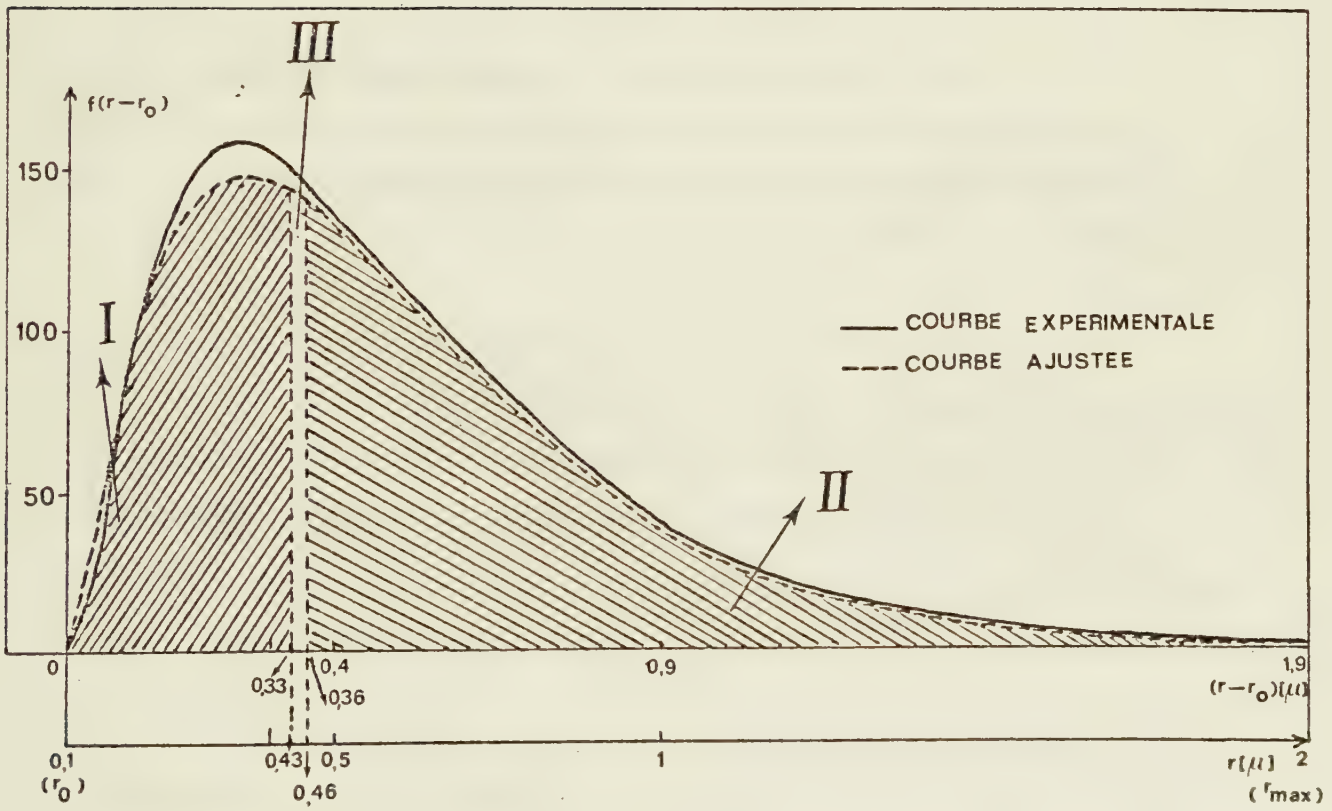
ce qui conduit à un rapport

$$K = \frac{r_1}{r_2} = \frac{2}{0,433} = 4,618$$

D'où la valeur de l'autre borne :

$$K = \frac{r'_1}{0,1} \qquad \text{et} \qquad r'_1 \# 0,46 \ \mu m$$

Ces résultats sont également traduits par le schéma suivant :



Dans ces conditions la pression moyenne de contact entre particules déformés élastiquement vaut, d'après la relation (39 bis) :

$$n = \frac{3}{\left[\left(\frac{1+K}{2}\right)\right]^{2/3}} \# 1,50$$

si l'on admet que l'ensemble des granules déformés plastiquement - qui sont alors de loin les plus nombreux - peut être décrit sur la base d'associations impliquant un rapport des tailles de granules constant et égal à K , on peut appliquer à nouveau la formule (26), pour estimer la valeur de l'effort moyen s'exerçant entre granules déformés plastiquement, soit

$$\overline{F} = \frac{p^3 r^2}{\left[0,246\,(1+K)\right]^2 E^2}$$

Il faut, pour autant, fixer les valeurs de p et r.

Pour r nous avons calculé la valeur moyenne de la distribution des granules constituant les couples déformés plastiquement en déduisant de la distribution totale la fraction correspondant aux granules déformés élastiquement : ceci donne $r \cong 0,49\ \mu m$.

Pour estimer p nous avons considéré une pression moyenne s'exerçant au sein de l'aggloméré résultant d'une pondération des pressions s'exerçant respectivement entre granules déformés plastiquement ou élastiquement (les facteurs de pondération étant égaux aux aires du type g (r) et 1 - g (r)). Dans ces conditions on trouve :

$$g(r) = 0,935 \qquad \text{et} \qquad 1 - g(r) = 0,065$$

Par suite

$$P_{moy} \cong 3\ \sigma_E \times 0{,}935 + 1{,}5\ \sigma_E \times 0{,}065 \# 2{,}9\ \sigma_E$$

Finalement

$$\overline{F} = \frac{(2{,}9.\times 2.10^{4})^{3}\ (0{,}49.10^{-3})^{2}}{\left[0{,}246\,(1+4{,}618)\right]^{2}\ (2.10^{7})^{2}} \# 6{,}13.10^{-8}\ g$$

En admettant que la relation entre $\overline{F}$ et P est à peu près linéaire, et en tenant compte du résultat antérieur ($P = 5\ t/cm^2$, $\overline{F} \cong 3{,}04.10^{-8}\ g$), ceci conduirait à comprimer l'échantillon sous une pression de

$$\frac{6{,}13}{3{,}04} \times 5 \# 10\ T/cm^2$$

En effet, les courbes obtenues à la température de 582° C pour différentes pressions (figure 30) n'indiquent plus de point d'inflexion pour des pressions de compression $\gtrsim 10\ t/cm^2$.

III.5 - Conclusions partielles

Lorsque l'on chauffe rapidement des agglomérés de fer ex-carbonyle un phénomène non encore signalé, précédant le stade 1 classique du frittage, a été observé.

Il se traduit par deux points d'inflexion sur les courbes expérimentales - enregistrées en fonction de la température et de la pression de mise en forme des agglomérés - le premier de ces points (qui correspond à $t = t_c$) est très accusé. Ce phénomène est provoqué par la relaxation des contraintes internes engendrées lors de la compression.

D'autre part, un modèle théorique décrivant les courbes de retrait a été mis au point dans cette étude. La courbe théorique est décrite par l'équation suivante :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_t = g(t) + \beta\, k\, t^n + k \int_0^t (t - t')^n \frac{d\, g(t')}{dt'}\, dt'$$

Dans cette expression $g(t)$ correspond au retrait enregistré lors du réarrangement des granules de poudre. Le temps élémentaire de relaxation τ_o correspondant à ce phénomène a été trouvé de l'ordre de 10^{-3} minutes.

L'énergie d'activation correspondant au réarrangement est de l'ordre de 18 Kcal/mole, tandis que l'énergie d'activation du frittage "pur", c'est-à-dire lorsque le réarrangement est achevé, est de 27,2 Kcal/mole.

CHAPITRE IV

INFLUENCE D'UNE ADDITION D'ANTIMOINE SUR LE COMPORTEMENT EN FRITTAGE DU FER ET ETUDE DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE

A la suite de l'étude du frittage du fer pur après une mise en température, soit lente (300°C/h), soit quasi-instantanée, il était intéressant de préciser l'influence d'une addition alphagène sur le comportement au frittage du fer. Nous avons choisi d'étudier l'influence d'un ajout d'antimoine pour les principales raisons suivantes :

- Comparaison possible avec le frittage du fer ou avec d'autres éléments α ou γ gènes étudiés dans notre laboratoire (Fe-Ge , Fe-W , Fe-Cr , Fe-Ni).

- Importance croissante des pièces frittées, utilisées en particulier dans l'industrie automobile, à faible teneur en antimoine.

- Possibilité d'envisager une étude de frittage en phase liquide.

- Enfin, l'étude des échantillons suffisamment frittés était susceptible de contribuer à résoudre certaines divergences concernant le diagramme d'équilibre Fe-Sb comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

IV.1 - Etude du diagramme d'équilibre Fe-Sb à partir des résultats expérimentaux obtenus par frittage

Le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN en 1958 / 24 /, modifié par PARKE en 1960 / 25 /, présente des imprécisions et des désaccords sur certains points (Figure 38) :

- La boucle γ n'est définie que jusqu'à 1 150°C par HANSEN ; elle n'a pas été d'avantage précisée par PARKE.
- La limite de solubilité de la solution solide α n'est pas fixée dans les deux cas entre 20°C et 1 000°C. Au niveau du palier eutectique les deux diagrammes présentent un désaccord important : HANSEN définit la limite de solubilité de α à 35 % poids d'antimoine, tandis que PARKE définit cette limite à 8 % poids d'antimoine ; de même la courbe de solidus limitant la solution solide α au-dessus du palier eutectique n'a pas été établie avec précision.
- Une transformation $\epsilon' \rightarrow \epsilon$ est mentionnée vers 620°C. PARKE propose un domaine probable d'existence de la phase ϵ ; par contre HANSEN trace à partir des résultats expérimentaux obtenus par différents auteurs, un domaine bien défini pour la phase ϵ au-dessus de 620°C.
- Les deux diagrammes proposés sont uniquement relatifs aux températures supérieures à 500°C.

Afin de pallier ces imprécisions et éclaircir certains points litigieux, nous avons commencé par reconsidérer systématiquement ce diagramme.

Pour cela, nous avons effectué des essais dilatométriques (en condition anisotherme), des examens radiocristallographiques et quelques expériences par analyse thermique différentielle.

Les essais dilatométriques préliminaires, effectués lors d'un premier cycle en condition anisotherme, nous ont conduit à classer les échantillons de différentes teneurs en antimoine, en trois groupes différents :

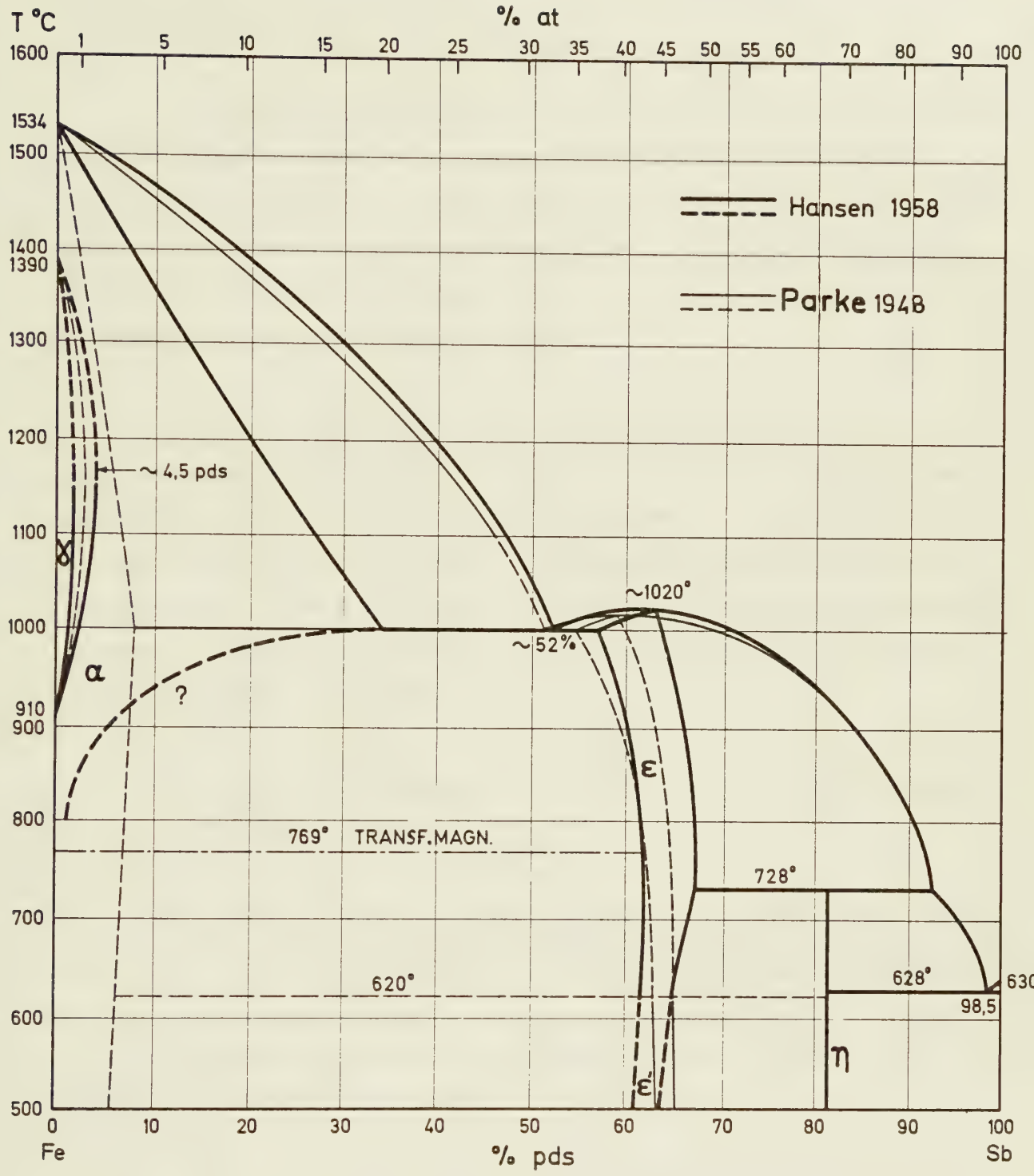


Fig.38 - Diagramme d'équilibre Fe-Sb proposé par HANSEN et PARKE.

. Le premier groupe comprend des échantillons de teneur inférieure à 5 % d'antimoine (domaine probable de la boucle γ). Leur comportement en frittage est analogue à celui du fer pur.

. Le deuxième groupe est relatif aux échantillons dont la teneur en antimoine est comprise entre 6 et 35 % poids Sb. En fonction de la température croissante, les courbes dilatométriques correspondantes présentent un léger retrait, suivi d'un ralentissement dont l'importance augmente en fonction de la teneur croissante en antimoine. Le frittage reprend ensuite de façon monotone jusqu'à la température maximale atteinte, soit 970°C.

. Le troisième groupe concerne les échantillons de teneur en antimoine supérieure à 35 % ; il se distingue nettement des deux groupes précédents. Les courbes dilatométriques montrent d'abord, en fonction de la température croissante, un léger retrait suivi d'un phénomène de gonflement dont l'importance augmente avec la teneur croissante en antimoine. Les échantillons correspondants présentent, au terme d'un premier cycle à 970°C, une porosité notable : ils n'offrent d'ailleurs qu'un intérêt pratique limité.

IV.1.1 - Etude des mélanges de teneur comprise entre 0 et 5 % d'antimoine (Domaine de la boucle γ)

IV.1.1.a - Résultats obtenus lors d'un premier cycle dilatométrique effectué depuis 20°C jusqu'à 1 400°C à la vitesse uniforme de 300°C/h

La figure 13 représente la courbe dilatométrique obtenue à partir d'un aggloméré de fer pur.

A la chauffe on retrouve entre 20 et 450°C les résultats signalés dans le Chapitre II, paragraphe II.6.2 .

Vers 470°C, le seuil apparent de frittage noté S_F est atteint (figure 13 a) ; cette température a été déterminée en prenant la tangente à la courbe dilatométrique.

A 770°C on constate l'influence de la transformation magnétique (fra chissement du point de Curie), qui se manifeste par une diminution du coefficient moyen ou vrai de dilatation sur les courbes de fer massif ; le phénomène est ici partiellement masqué par le retrait important dû au frittage à cette température.

A 910°C (point A_3) la courbe témoigne d'une faible contraction quasi isotherme, de l'ordre de 0,35 % qui correspond à la transformation allotropique $\alpha \rightleftarrows \gamma$ du fer. Nous avons vérifié que cette contraction correspondait sensiblement à la variation théorique de volume spécifique associée au changement de réseau du fer pur à cette température, compte tenu des paramètres respectifs des deux mailles / 131 - 132 /, soit :

$$Fe\ \alpha_{C.C.}\quad 20°C\ :\ 2{,}8664\ \text{Å}$$

$$Fe\ \alpha_{C.C.}\quad 916°C\ :\ 2{,}9047\ \text{Å}$$

$$Fe\ \gamma_{C.F.C.}\quad 916°C\ :\ 3{,}6468\ \text{Å}$$

A partir de cette température le frittage est considérablement ralenti.

Le passage en phase δ (point A_4) ne se manifeste pas par la dilatati classique de l'ordre de 0,18 % correspondant au changement de structure C.F.C. → C.C., mais par une augmentation très sensible du retrait ; ce phénomène est lié à une réaccélération du frittage de l'aggloméré concomittant d'un léger fluage à haute température sous l'effet de la pression exercée par le système support poussoir.

Lors de refroidissement, la contraction accompagnant la transformatio $\delta \rightarrow \gamma$ est par contre nettement mise en évidence. On observe ensuite, à 900

la dilatation traduisant la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$, puis un léger changement de pente au passage du point de Curie. Les résultats obtenus par dilatométrie ont pu être confirmés par des méthodes complémentaires telles que la résistivité et la microcalorimétrie.

Les mesures de résistivité ont été effectuées à l'aide d'un montage basé sur la méthode du pont double de Thomson (+). Cette méthode, utilisée couramment pour les mesures de résistance de l'ordre de 10^{-3} ohms, permet de comparer la résistance d'un échantillon comprimé sous forme d'un parallélépipède de $40 \times 5 \times 2\ mm^3$ à celle d'un étalon filiforme en fer massif (d'origine Johnson Matthey), dont la composition chimique était la suivante :

Cr : 5 ppm	Cu : 2 ppm	Mg : 2 ppm
Mn : 1 ppm	Ca < 1 ppm	Si < 1 ppm

Les variations du rapport Résistance fritté / Résistance étalon obtenues avec une vitesse de mise en température égale à $200°C.h^{-1}$ sous atmosphère d'hydrogène, sont indiquées en coordonnées logarithmiques sur la figure 39. On remarque sur cette figure :

- une élimination entre 55 et 98°C de l'oxygène chimisorbé à la surface des granules de la poudre de fer sous forme d'eau.
- une élimination du soufre sous forme de H_2S entre 98 et 190°C.
- la réduction d'une fraction de l'oxyde superficiel ($\alpha\ Fe_2O_3$) / 133 / entre 190 et 268°C.
- la réduction des carbures et élimination du carbone sous forme de méthane entre 268 et 350°C.

(+) Grâce à l'amabilité de Monsieur CYTERMAN du Service Physico-Chimie du C.E.N. Saclay.

- la réduction de l'autre fraction de l'oxyde superficiel α $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$ et de l'oxyde γ $Fe_2O_3 \rightleftarrows Fe_3O_4$ entre 350 et 480°C / 133 /.
- un réarrangement concomittant d'un début du pontage entre les particules de 480 à 560°C.
- à partir de 560°C le frittage classique de l'échantillon.

Une étude parallèle, que nous avons effectuée à l'aide d'un microcalorimètre(+) / 134 /, a permis d'enregistrer les variations enthalpiques intervenant aux températures d'essai inférieures à 540°C (limite d'emploi de l'appareil). La courbe ainsi obtenue est représentée sur la figure 40. On remarque :

- un départ d'eau entre 30 - 94°C (pic endothermique)
- l'élimination du soufre entre 94 - 186°C (pic endothermique)
- l'élimination d'un oxyde entre 216 - 298°C (pic endothermique)
- le départ de méthane entre 298 - 338°C (pic exothermique)
- l'élimination d'un autre oxyde entre 384 - 488°C (pic endothermique)
- un phénomène de réarrangement concomittant du frittage à partir de 488°C.

Ces températures sont très voisines de celles obtenues par résistivité et confirment donc les résultats obtenus précédemment par dilatométrie lors d'un premier cycle.

Sur la figure 41 sont représentées les courbes dilatométriques enregistrées à partir d'échantillons contenant respectivement 1,08 - 2,1 - 2,5 - 3,2 et 4,2 % en poids d'antimoine. On remarque qu'à la chauffe :

- La température de seuil apparent de frittage est augmentée par rapport à celle observée dans le cas du fer pur.

(+) Grâce à l'amabilité de Monsieur SENEVAT du Service Physico-Chimie du C.E.N. Saclay.

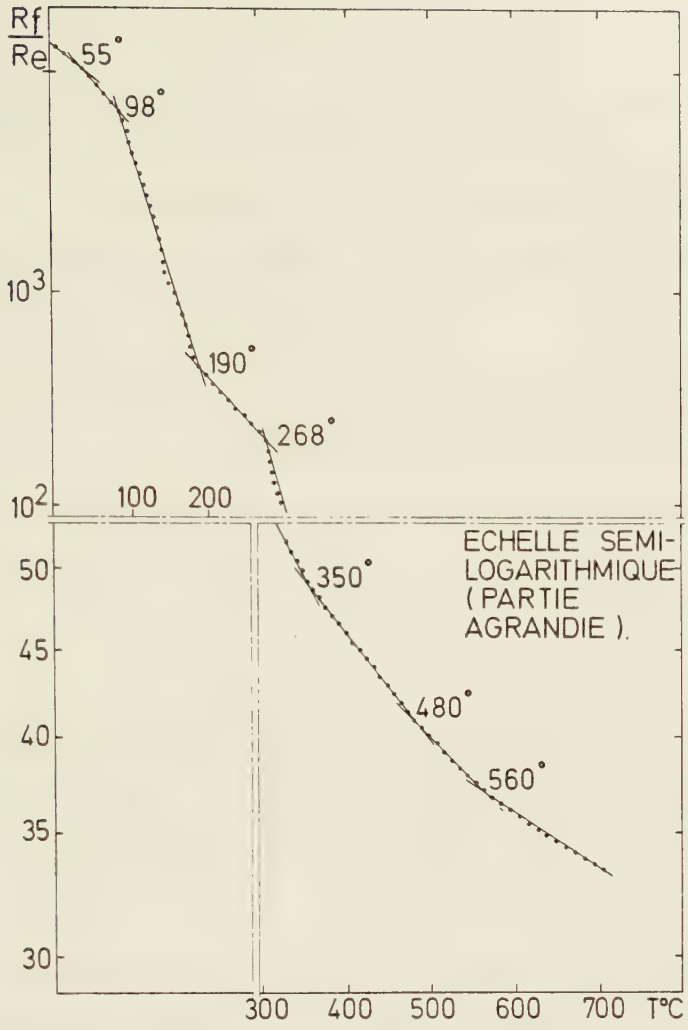


Fig.39 - Courbe de résistivité obtenue à partir d'agglomérés de fer (p_c=5t/cm^2) après une mise en température égale à 200°C/h.

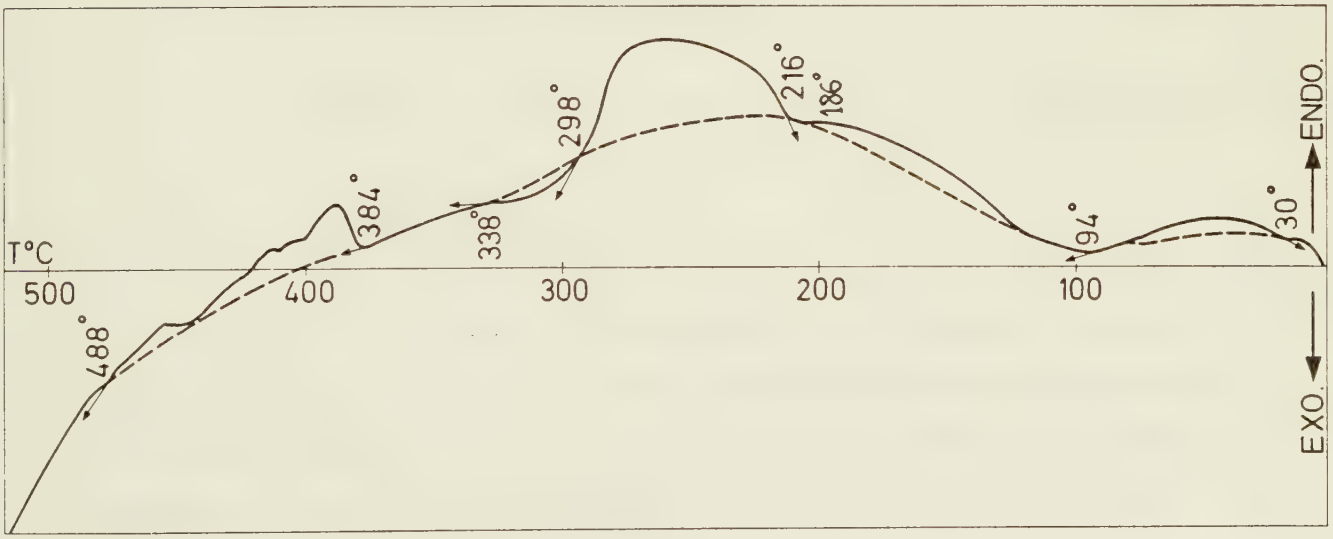


Fig.40 - Courbe de microcalorimétrie obtenue à partir d'agglomérés de fer (p_c=5 t/cm^2) après une mise en température égale à 90°C/h.

En fonction du pourcentage croissant d'antimoine :

. La température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, repérée au point de décollement de la tangente à la courbe de retrait, augmente. Cette transformation a tendance à s'étaler nettement en température.

. Le retrait observé en phase α , mesuré entre 20°C et la température de début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, augmente également (figure 42, courbe c).

. Le frittage est toujours considérablement ralenti dès que les échantillons acquièrent la structure C.F.C. ; il ne reprend de façon significative qu'à partir de 1 350°C.

Au cours du refroidissement, les transformations $\delta \rightarrow \gamma$ et $\gamma \rightarrow \alpha$ ne sont nettement observées que pour les alliages très peu chargés en antimoine. Ces transformations s'étalent également en température.

Le pourcentage de retrait total, mesuré au terme du premier cycle thermique, augmente en fonction de la teneur croissante en antimoine jusqu'à 3,2 % pds (figure 42, courbe a) et reste à peu près constant jusqu'à 5 % pds.

IV.1.1.b - Résultats obtenus lors d'un deuxième cycle dilatométrique depuis 20°C jusqu'à 1 450°C

Les figures 43 a et b représentent les courbes dilatométriques obtenues.

On remarque à la chauffe :

- à 770°C, un faible changement de pente correspondant au point de Curie de l'alliage ; nous avons vérifié plus précisément par thermomagnétométrie que le point de Curie du fer n'était pas significativement modifié par addition d'antimoine, comme cela avait déjà été signalé par HANSEN / 24 /.

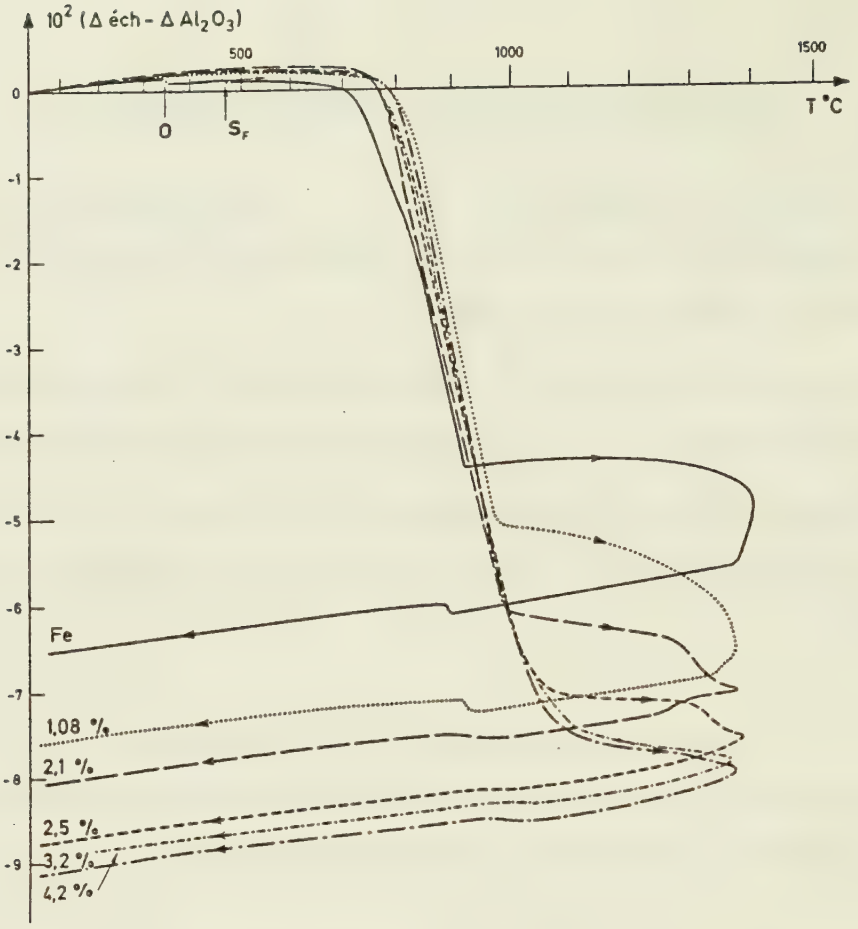


Fig.41 - Courbes dilatométriques anisothermes obtenues lors d'un premier cycle à partir d'échantillons de fer contenant diverses teneurs en antimoine (sous atmosphère d'hydrogène).

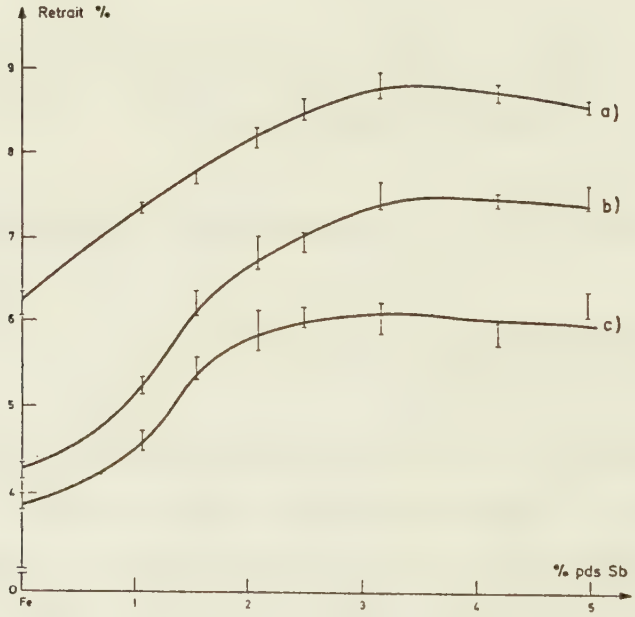


Fig.42 - Courbes de variation de retrait en fonction de la teneur croissan en antimoine; retrait mesuré :

a) à 20°C après un premier cycle thermique.

b) à 1200°C.

c) au début de la transformation α —> γ.

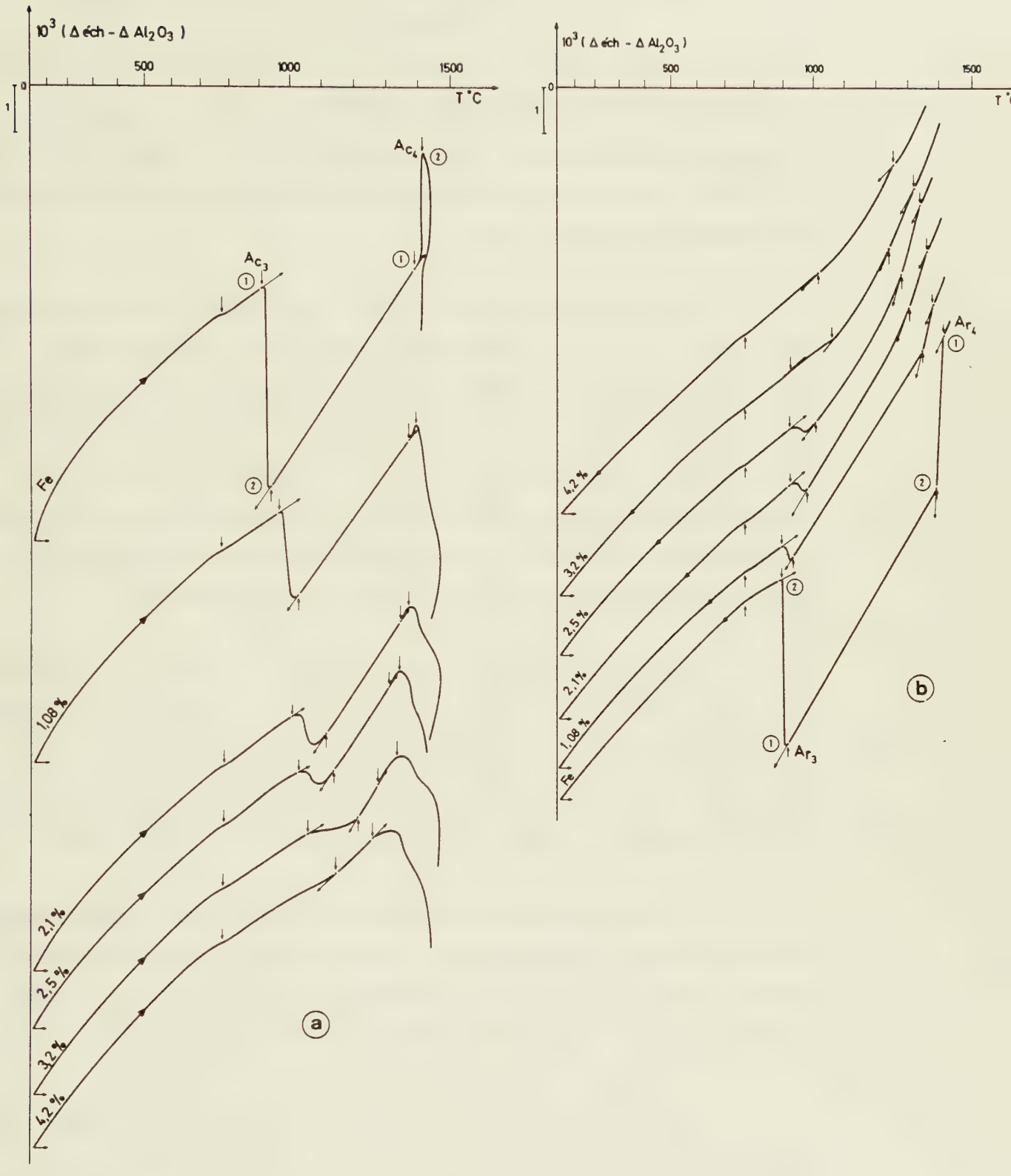


Fig.43 - Courbes dilatométriques anisothermes obtenues lors d'un second cycle depuis 20°C jusqu'à 1450°C sous atmosphère d'hydrogène.

a) chauffe, b) refroidissement.

- Par ailleurs, en fonction de la teneur croissante en antimoine :

. le passage dans le domaine γ se traduit par une contraction de moins en moins accusée et de plus en plus étalée en température,

. le passage dans le domaine δ (qui se manifeste par une dilatation pour l'alliage à 1,08 % en poids d'antimoine) est également de moins en moins visible lorsque la teneur en soluté croît.

- Après la transformation $\gamma \rightarrow \delta$, on observe un retrait correspondant à une reprise du frittage, elle-même due au fait que l'on bénéficie en phase δ (C.C.) de coefficients de diffusion en volume qui sont environ cent fois supérieurs à ceux mesurés en phase γ / 135 /. Ce retrait diminue en fonction de la température croissante, dans le domaine δ car la porosité restant à éliminer est de moins en moins importante. Puis, on observe une réaccélération du retrait due au fluage en raison de la force de rappel du poussoir qui cesse d'être négligeable à ces hautes températures très voisines du point de fusion du matériau.

Lors du refroidissement, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est plus nettement mise en évidence que la transformation $\delta \rightarrow \gamma$. En fonction du pourcentage croissant d'antimoine, cette température de transformation s'étale : on ne traverse que le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$), sans jamais être totalement en structure monophasée γ pour les alliages contenant 3,2 et 4,2 % Sb.

Les températures de transformation au chauffage et au refroidissement mesurées en traçant les tangentes aux courbes dilatométriques et en faisant une moyenne sur trois courbes, ont été rassemblées dans le Tableau IX. Les courbes limitant la boucle γ en ont été déduites de la façon suivante :

Nous avons d'abord tracé les courbes correspondant d'une part : au chauffage, respectivement au début et à la fin de la transformation $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ (points $Ac_{3(1)}$ et $Ac_{3(2)}$), au refroidissement au début et à la fin de la transfor

TABLEAU IX

Teneur en Sb % pds	Transformation à la chauffe (°C)	Transformation au refroidissement (°C)
0	910 - 930 1 390 - 1 410	912 - 900 1 410 - 1 390
1,08	970 - 1 020 1 370 - 1 390	940 - 900 1 380 - 1 350
2,1	1 010 - 1 110 1 340 - 1 370	980 - 920 1 360 - 1 305
2,5	1 025 - 1 140 1 310 - 1 340	1 010 - 920 1 340 - 1 280
3,2	1 060 - 1 210 1 270 - 1 330	1 060 - 930 1 320 - 1 240
4,2	1 140 - 1 260	1 260 - 1 020

mation $\gamma \rightleftarrows \alpha$ (points $Ar_{3(1)}$ et $Ar_{3(2)}$) ; d'autre part, les courbes correspondant aux températures moyennes :

$$\frac{Ac_{3(1)} + Ar_{3(2)}}{2} \qquad \text{et} \qquad \frac{Ac_{3(2)} + Ar_{3(1)}}{2}$$

La même méthode a été appliquée à la transformation $\gamma \rightarrow \delta$.

Finalement la boucle γ obtenue est représentée sur la figure 44.a. La figure 44.b permet de comparer la boucle γ tracée à partir de nos résultats et celle publiée par HILLERT et al. / 136 /.

Le domaine monophasé γ a été limité à 3,2 % poids d'antimoine, teneur à partir de laquelle on n'observe plus sur les courbes dilatométriques enregistrées lors d'un second cycle (figure 43), d'anomalies dimensionnelles correspondant aux transformations $\alpha \rightleftarrows \gamma$ et $\gamma \rightleftarrows \delta$.

Par ailleurs, le domaine biphasé ($\alpha + \gamma$) a été limité à 4,4 % pds d'antimoine. En effet, sur les courbes précédentes on observe encore un léger changement de pente pour l'échantillon contenant 4,2 % pds d'antimoine, lequel correspond au passage dans le domaine biphasé. Par contre, la courbe dilatométrique enregistrée à partir de l'échantillon contenant 5 % pds d'antimoine ne présente plus d'anomalie dimensionnelle.

On remarque sur la figure 44 que la boucle γ tracée à partir de nos résultats englobe un domaine un peu plus grand que celui délimité par la courbe de HILLERT et al. / 136 / ; elle est par ailleurs en bon accord avec les résultats antérieurs de JONES / 137 / et de WEVER / 138 /.

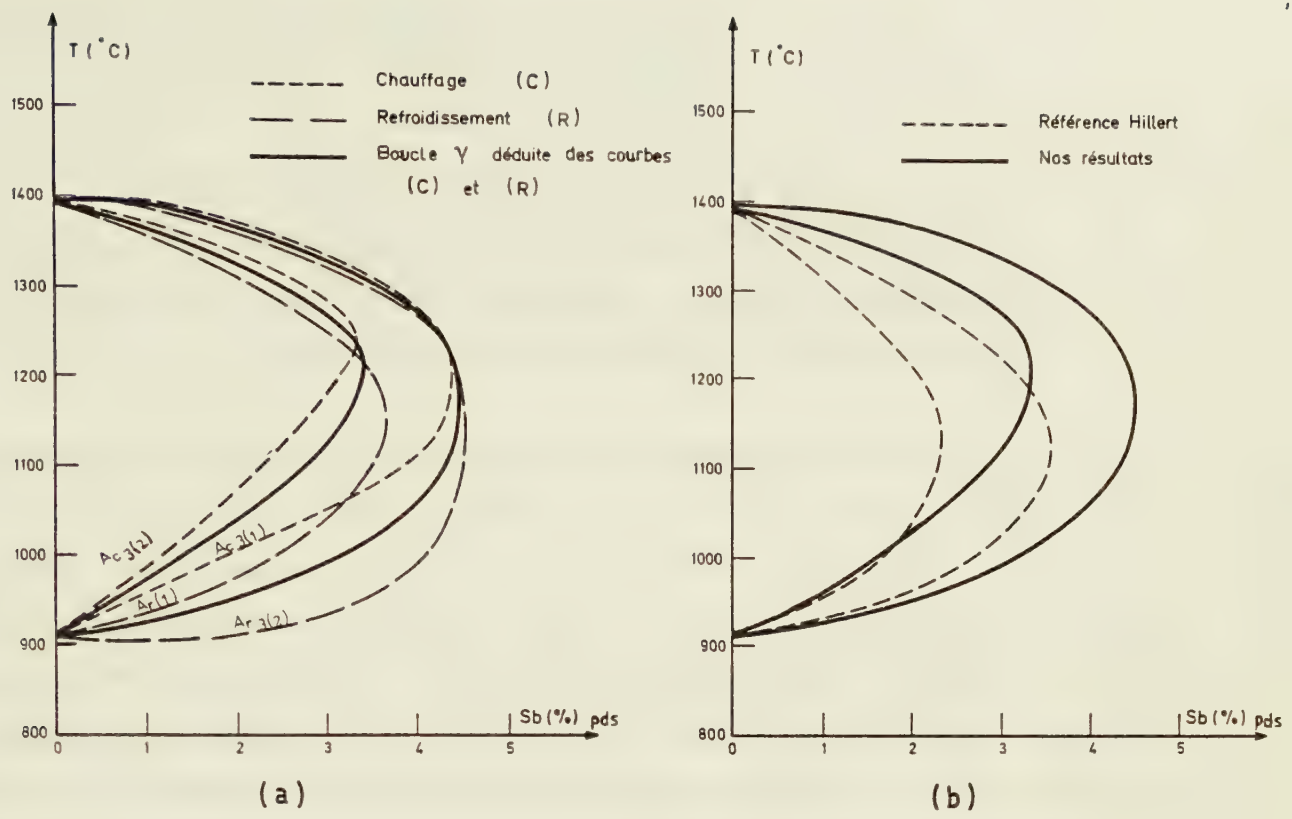


Fig.44 - Tracé de la boucle γ à partir des températures de transformation observées sur les courbes dilatométriques anisothermes au cours d'un second cycle.

Fig.45 - Structures d'échantillons ayant subi un cycle thermique depuis 20°C jusqu'à 1050°C.

a) Fe ; b) Fe + 1,08 % Sb ; c) Fe + 3,2% Sb

IV.1.1.c - Interprétation du comportement des mélanges à faibles teneurs en antimoine

Avant d'interpréter les résultats expérimentaux montrant l'influence d'une faible addition d'antimoine ($\leq 5\ \%$) à la poudre de fer ex-carbonyle, il est nécessaire de rappeler les principaux résultats obtenus lors du frittage de cette poudre de fer dans les mêmes conditions expérimentales.

Dans le cas des agglomérés de fer pur on a en effet observé (figure 13) que :

- le retrait dû au frittage dans le bas du domaine γ est beaucoup moins important que celui obtenu dans le haut du domaine α . Ce fait a été relié à l'évolution structurale engendrée par la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, laquelle provoque, d'une part, une augmentation importante de la taille moyenne des grains, d'autre part, une chute du coefficient d'autodiffusion en volume (d'un facteur 100 environ / 135 /).
- la reprise du frittage - d'ailleurs toute relative - se produit à partir de 1 300°C environ ; elle est liée à l'augmentation des coefficients d'autodiffusion en volume en phase γ en fonction de la température.
- le frittage est important en phase δ . Le passage de la structure γ C.F.C. à la structure δ C.C. permet en effet de bénéficier à nouveau d'un notable coefficient de diffusion en volume et d'affiner, au moins temporairement, la taille du grain.
- le retrait dû au frittage en phase δ est suffisamment important pour masquer la dilatation accompagnant la transformation allotropique $\gamma \rightarrow \delta$.

L'addition d'une faible quantité de poudre d'antimoine à la poudre de fer a permis de mettre en évidence des évolutions dont la nature peut être interprétée comme suit :

Le retrait observé en phase α (figure 42.c) est toujours supérieur à celui du fer pur et il augmente en fonction du pourcentage croissant d'antimoine (jusqu'à 3,2 % pds). Cette augmentation est dûe au fait qu'il se produit, lors du chauffage, une certaine interdiffusion et que la température de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ des agglomérés Fe-Sb est supérieure à celle du fer pur : ceci permet de poursuivre le frittage en phase α jusqu'à des températures supérieures à celle du point A_3 du fer, d'où un retrait plus notable.

Le frittage en phase γ est plus important que celui observé à partir d'un échantillon de fer pur. Cette différence de comportement peut s'expliquer si on compare les structures micrographiques respectives de l'échantillon de fer pur à celles des échantillons Fe-Sb faiblement chargés en Sb, figure 45. On observe, en effet, que le grain α est de faibles dimensions pour la teneur de 1,08 % pds de Sb. Ceci résulte du fait que le grain γ dont il est issu n'a pu grossir (comme c'est le cas dans le fer pur) lors du changement de phase $\alpha \rightarrow \gamma$, en raison de l'effet inhibiteur exercé par l'ajout d'antimoine. Par hérédité structurale ce grain γ de taille limitée conduit à une dimension moyenne faible du grain α observé finalement à 20°C. Si on admet l'hypothèse que les joints de grains servent de puits de lacunes, on conçoit que le retrait augmente par ajout d'antimoine, puisqu'on favorise ainsi le maintien d'une grande surface intergranulaire. Ce phénomène d'inhibition du grossissement de la taille moyenne des grains en solution solide γ de faible teneur en soluté (de l'ordre de 1 à 3 % pds) a déjà été mis en évidence dans le cas des systèmes binaires Fe-W / 17 / et Fe-Ni / 139 /. D'autre part, on remarque que le retrait est à peu près constant au-delà de 3,2 % d'antimoine (figure 42) ; ceci peut être relié au fait que l'on observe par examen micrographique (figure 45.c) l'apparition de quelques gros pores non sphériques dont l'origine peut être supposée du type Kirkendall-Smigelskas.

IV.1.2 - Etude des mélanges de teneur comprise entre 6 et 35 % d'antimoine

Les courbes dilatométriques enregistrées lors d'un premier cycle thermique sont représentées sur la figure 46. On constate à la chauffe :

Une contraction notée 0 vers 270°C. Nous avons vérifié que cette contraction traduisait la réduction des oxydes superficiels entourant les granules de la poudre d'antimoine. En effet, cette contraction n'est plus observée lors du chauffage d'agglomérés mis en forme à partir de poudres préalablement traitées à 400°C pendant une heure sous atmosphère réductrice d'hydrogène.

La température seuil de frittage (S_F) des échantillons se situe aux environs de celle du seuil de frittage apparent de l'antimoine pur (400°C) (figure 47) et le frittage se poursuit jusque vers 500°C. A partir de cette température, on note un ralentissement du frittage (R) que l'on retrouve de façon d'autant plus accusée que les échantillons sont plus chargés en antimoine ; dans le cas des échantillons très chargés en antimoine on observera même un gonflement dans cet intervalle de température.

Le frittage ne reprend de façon sensible qu'à partir de 700°C et il se poursuit ensuite de façon monotone jusqu'à 970°C environ.

Les courbes dilatométriques ne montrent aucune anomalie au cours du refroidissement, sauf celle relative à l'échantillon Fe + 35 % Sb sur laquelle on peut observer une très légère dilatation vers 300°C (que l'on retrouve également dans le cas des échantillons encore plus chargés en antimoine).

IV.1.3 - Etude des mélanges de teneur en antimoine comprise entre 36 et 100 %

Les courbes de chauffage correspondantes sont représentées dans la figure 48 ; elles sont relatives à des échantillons de teneur en antimoine respectivement égale à 50 , 58 et 63 % pds Sb. On notera essentiellement les faits suivants :

- Une contraction vers 270°C qui est de plus en plus accusée en fonction de la teneur croissante en antimoine ; elle traduit toujours la réduction des oxydes superficiels de la poudre d'antimoine.

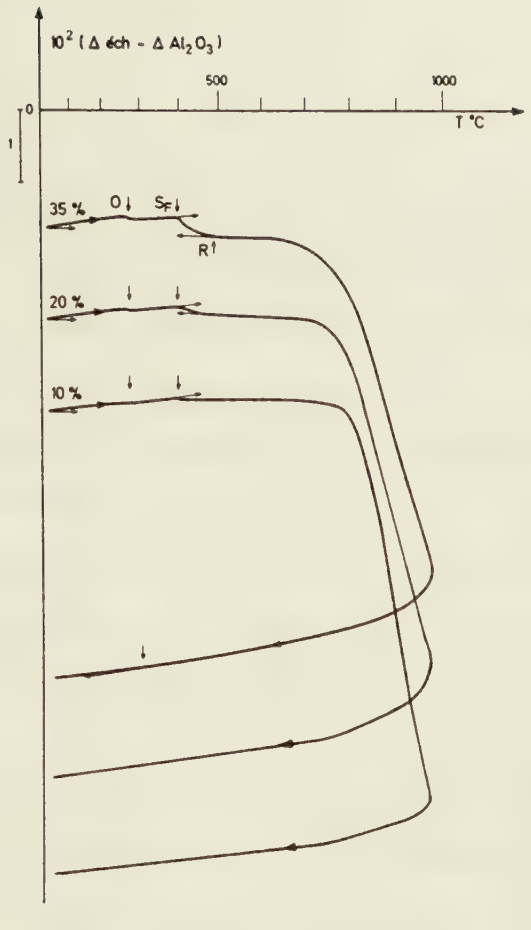


Fig.46 - Courbes dilatométriques anisothermes obtenues lors d'un premier cycle depuis 20°C jusqu'à 970°C sous atmosphère d'hydrogène.

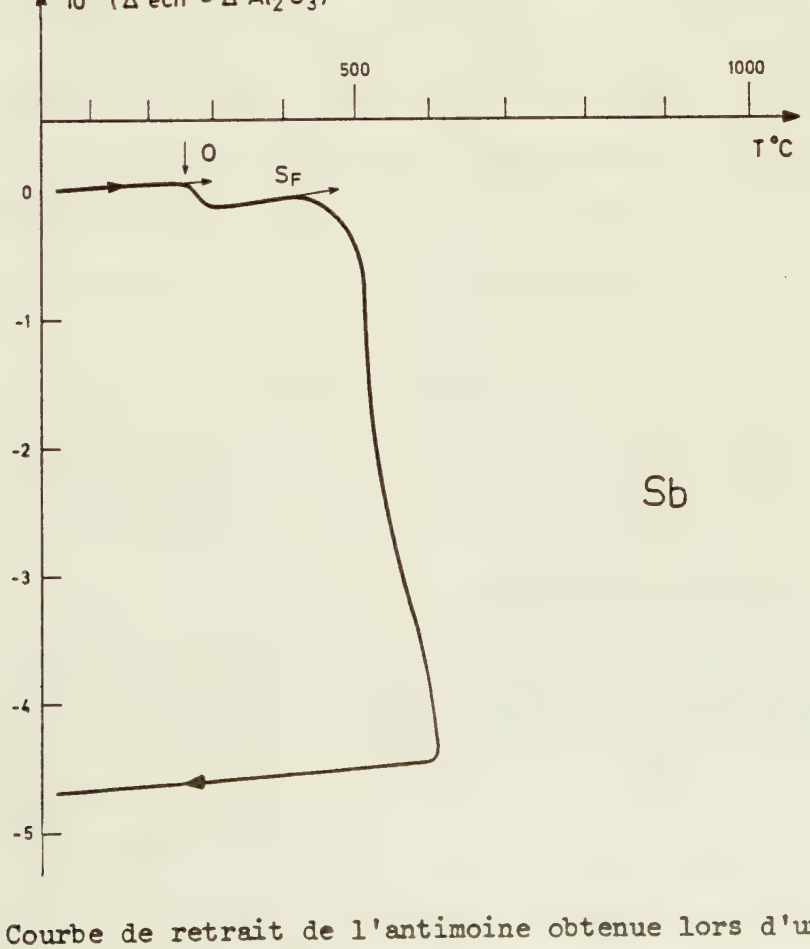


Fig.47 - Courbe de retrait de l'antimoine obtenue lors d'un premier cycle depuis 20°C jusqu'à 620°C sous atmosphère d'hydrogène.

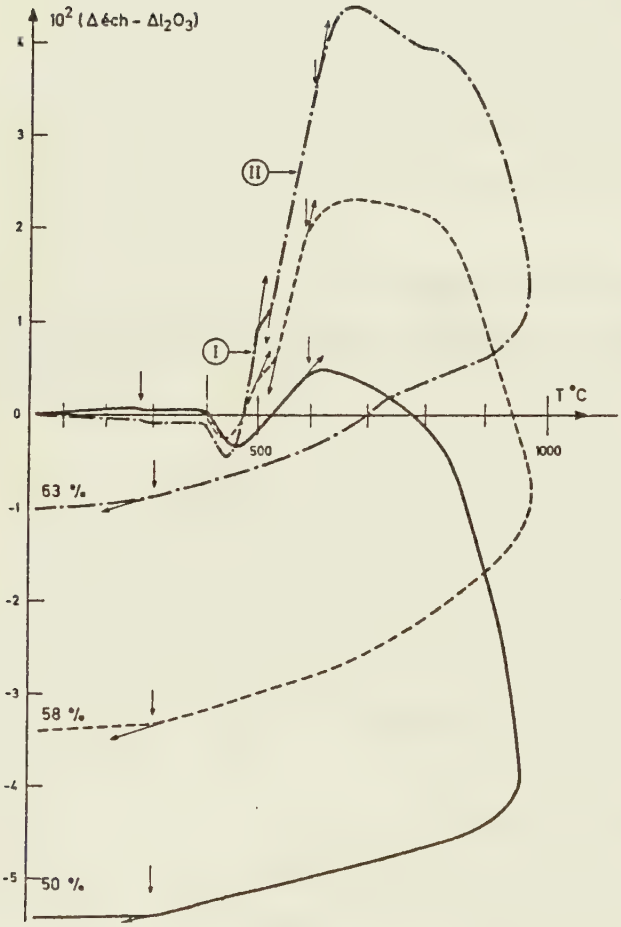


Fig.48 - Courbes dilatométriques anisothermes obtenues lors d'un premier cycle depuis 20°C jusqu'à 970°C sous atmosphère d'hydrogène.

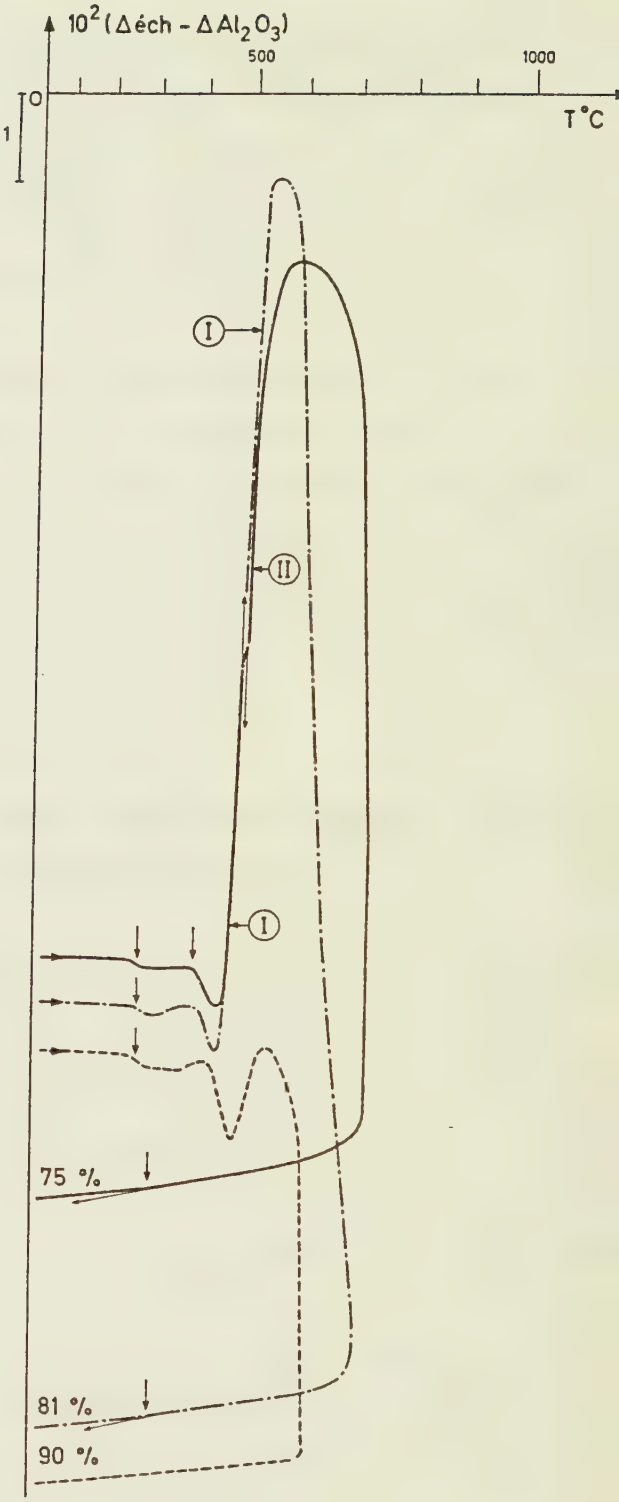


Fig.49 - Courbes dilatométriques anisothermes obtenues lors d'un premi cycle depuis 20°C jusqu'à 720°C pour le échantillons contenant 75 et 81 % pds e jusqu'à 620°C pour l'échantillon conte 90 % pds de Sb.

- Le début du frittage se situe vers 400°C.
- A partir de 450°C, il se produit une dilatation notable. En fonction du pourcentage croissant en antimoine, cette dilatation se développe en deux étapes successives et son amplitude globale croît.
- Le retrait ne reprend qu'à partir de 590°C et s'accélère notablement au-delà de 720°C jusqu'à 950°C environ.
- Lors du refroidissement, on observe la poursuite du retrait jusqu'à 650°C environ, puis une légère dilatation à partir de 300°C (que nous avons déjà signalée dans le cas de l'échantillon contenant 35 % pds).

Sur la figure 49 sont représentées les courbes dilatométriques des échantillons contenant respectivement 75 , 81 et 90 % pds d'antimoine.

On remarque, lors du chauffage :

- Que les deux étapes successives du phénomène expansionnel sont encore visibles dans le cas de l'échantillon contenant 75 % pds Sb.
- Par contre, pour les échantillons contenant 81 ou 90 % pds Sb, on n'observe plus qu'une dilatation unique dont l'amplitude diminue en fonction du pourcentage croissant du constituant Sb.
- Un retrait très important succède au phénomène de gonflement.

Dans le cas d'un échantillon d'antimoine pur (figure 47) le frittage est observé à partir de 400°C environ ; il se produit ensuite un léger ralentissement du retrait entre 500 et 550°C du fait de la diminution progressive de la porosité résiduelle.

Au fur et à mesure que l'on s'approche de la température de fusion (630°C), le fluage de l'échantillon devient notable et provoque une réaccélération apparente du retrait.

IV.2 - Origine du phénomène de gonflement développé au cours d'un premier chauffage à partir d'échantillons chargés en antimoine

Nous avons observé - sur les courbes dilatométriques enregistrées lors d'un premier cycle thermique jusqu'à 970°C - soit un ralentissement du frittage (figure 46), soit un phénomène de gonflement très important qui se développe en deux étapes pour les échantillons de teneur comprise entre 50 et 81 % d'antimoine (figures 48 - 49).

Nous avons essayé de préciser la nature de ce phénomène de ralentissement du frittage ou de net gonflement, en effectuant des cycles dilatométriques non cumulatifs, interrompus à diverses températures entre 390 et 800°C.

A titre d'exemple nous considérerons le cas de l'alliage contenant 63 % pds Sb, pour lequel le phénomène de gonflement procède en deux étapes successives, nettement distinctes lors d'un chauffage entre 20 et 970°C (figure 50). L'interprétation des phénomènes mis en jeu a été déduite d'essais par radiocristallographie.

IV.2.1 - Examens radiocristallographiques

On constate d'abord qu'il se produit une diffusion très rapide de l'antimoine en phase solide ; en effet, après un refroidissement consécutif à un chauffage jusqu'à 390°C, le composé intermétallique η est déjà formé en quantité importante, figure 51.a. Toutefois, après ce traitement, les échantillons sont loin d'être homogènes et il subsiste dans le diagramme des raies correspondant à l'antimoine et au fer résiduels.

Lorsque la température maximale atteinte se situe entre 390 et 570°C, on note une diminution de l'intensité des raies du fer (par exemple (110)) et de l'antimoine (par exemple (10.2)), ainsi qu'une augmentation de l'intensité des raies du composé η, figure 51.b. A partir de 490°C, on voit apparaître les raies du composé ϵ, figure 51.c.

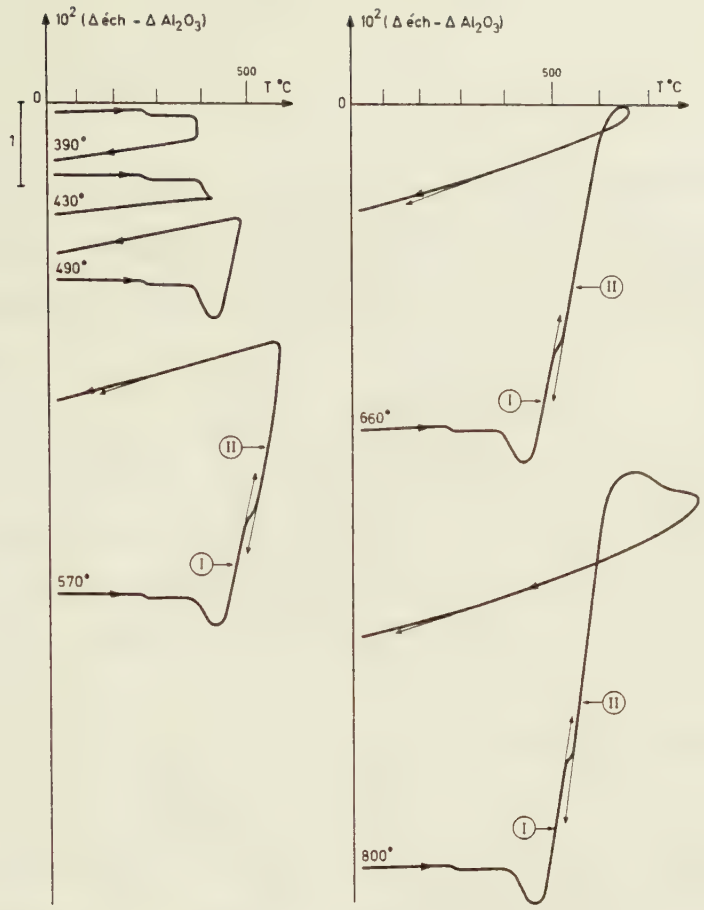


Fig.50 - Courbes dilatométriques relatives à un échantillon contenant 63 % pds de Sb lors de cycles thermiques non cumulatifs à diverses températures comprises entre 390°C et 800°C.

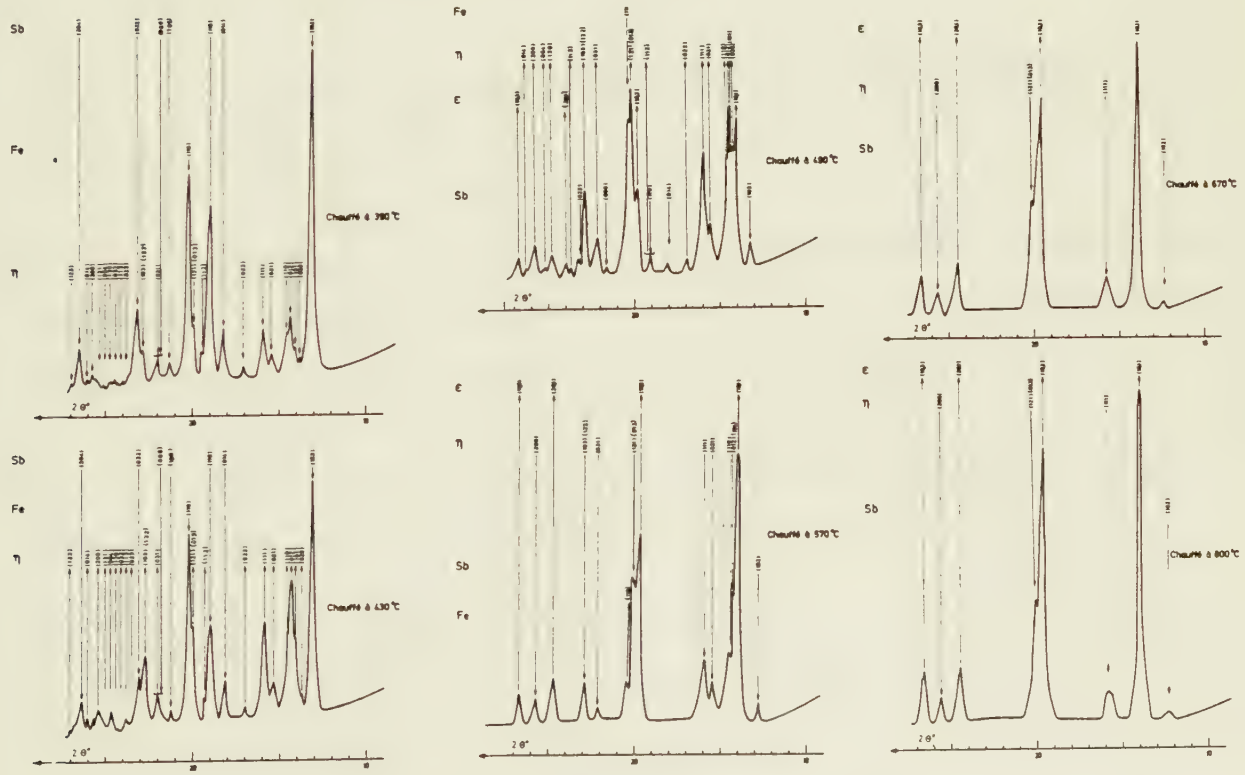


Fig.51 - Enregistrements diffractométriques X d'échantillons contenant 63% pds de Sb ,ayant subi un chauffage à diverses températures comprises entre 390°C et 800°C.

Par souci de clarté,les pics les moins intenses de chaque phase

Au-delà de 570°C, température qui est située dans l'intervalle où le deuxième gonflement est déjà très marqué en dilatométrie, on observe une diminution de l'intensité des raies de la phase η en faveur de celles des raies de la phase ϵ, figure 51 d.

Pour l'échantillon porté à 430°C, les comptages effectués à la microsonde de Castaing, équipée d'un dispositif à balayage électronique du type JSM U_3, ont confirmé la présence des deux éléments Fe et Sb ainsi que de la phase η - mis en évidence par analyse radiocristallographique.

Les zones notées A, B, C (figure 52.b) sont constituées respectivement par de l'antimoine pur, du fer pur et du composé η. De même, ces comptages ont montré que la phase ϵ n'est pas encore formée à cette température. La composition pondérale de la phase η obtenue est la suivante :

Sb : 81,2 % (soit Sb 66,5 % at.)
Fe : 18,8 % (soit Fe 33,5 % at.)

Ces valeurs correspondent bien à la formule $FeSb_2$ proposée pour ce composé / 24 , 25 /.

Des comptages effectués sur un échantillon contenant 63 % pds Sb ayant subi un cycle dilatométrique jusqu'à 800°C ont d'autre part permis de déterminer la composition de la phase ϵ formée à partir de 570°C (figures 51 d.f).

On retrouve une composition très voisine de celle indiquée dans le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN / 24 / :

Sb 64,9 % (soit 45,5 % at.)
Fe 35,1 % (soit 54,5 % at.)

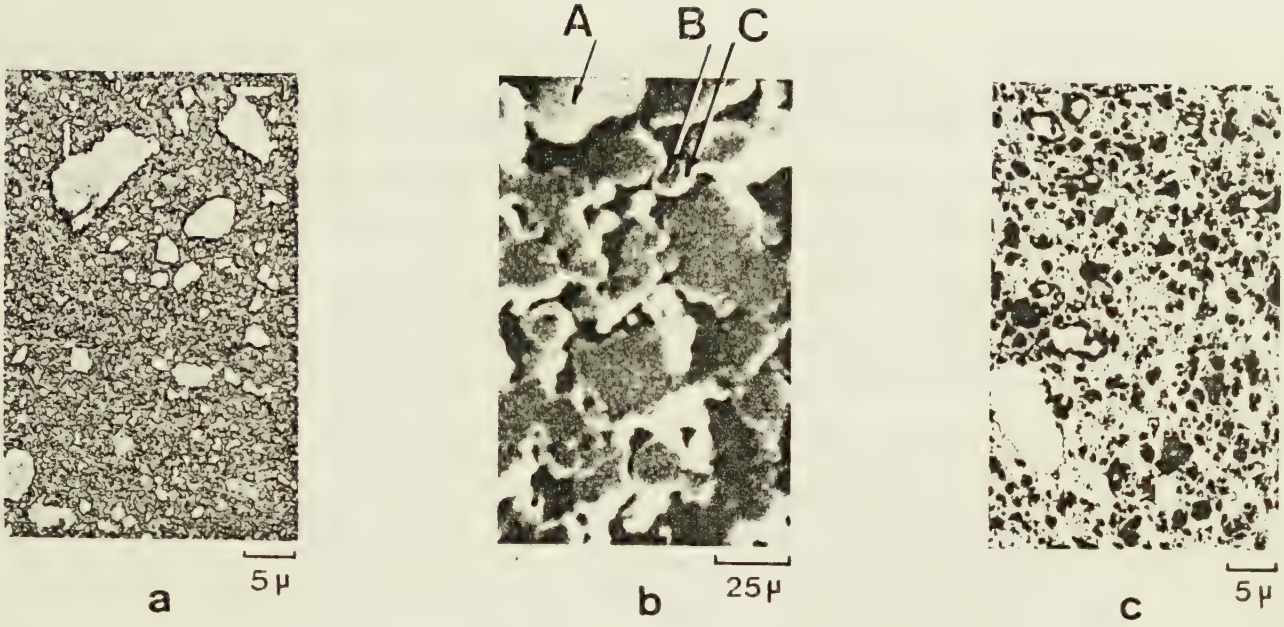


Fig.52 - Structures obtenues après polissage mécanique d'échantillons contenant 63% pds de Sb ayant subi un chauffage aux températures de 430 et 490°C.

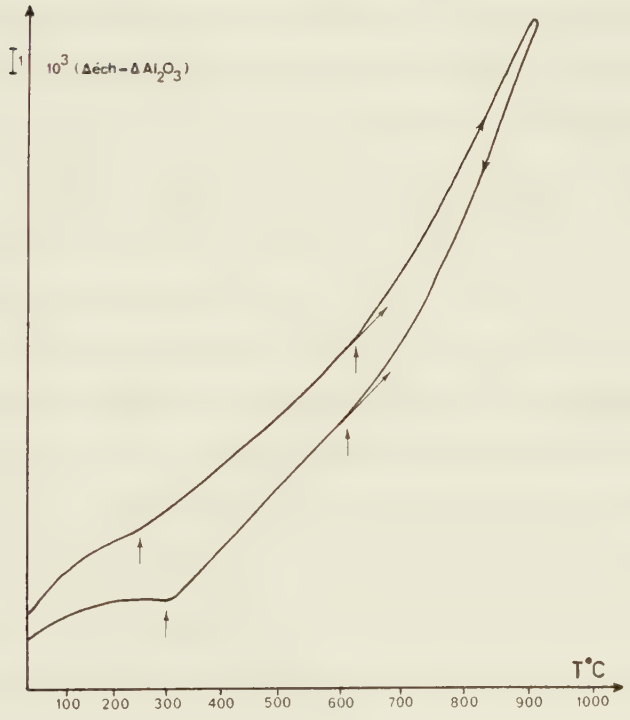


Fig.53 - Courbe dilatométrique anisotherme obtenue lors d'un deuxième cycle depuis 20°C jusqu'à 900°C pour un échantillon contenant 63% pds de Sb.

Cette composition correspond à la formule $Fe_{(1+x)}Sb$ (soit $Fe_{1,17}Sb$ ou Fe_7Sb_6) pour le composé ϵ .

IV.2.2 - Examens micrographiques

Les figures 52 a. c. représentent les structures obtenues sur des échantillons respectivement chauffés à 430 et 490°C. A cette dernière température, une porosité importante s'est formée qui s'accroît encore quand on porte l'échantillon à température supérieure (on doit d'ailleurs remarquer que le polissage mécanique exacerbe encore les pores formés). Cette porosité est révélatrice du développement d'un effet Kirkendall-Smigelskas important qui accompagne dans ce cas la formation des composés η et ϵ .

IV.3 - Anomalies observées à partir des phases $Fe_{(1+x)}Sb$ (ϵ) et $FeSb_2$ (η) lors des cycles dilatométriques

Lors des études précédentes / 140 / nous avons pu observer certaines anomalies sur les courbes dilatométriques relatives aux échantillons contenant de 35 à 81 % en poids d'antimoine. En effet, de tels échantillons, d'abord chauffés jusqu'à 970°C à la vitesse de 300°C/h, sont ensuite le siège - au cours de leur refroidissement - d'un phénomène qui se traduit par une légère expansion à partir de 300°C, laquelle se marque par un net changement de pente (figures 48, 49). Cette anomalie a été attribuée à la présence de la phase ϵ supposée être du type Fe_7Sb_6 et susceptible de subir une évolution structurale à partir de cette température. Par ailleurs, sur les courbes dilatométriques de tels échantillons - enregistrés lors d'un deuxième cycle - (figure 53), on observe non seulement que l'anomalie précédente est sensiblement réversible mais encore qu'un autre phénomène se produit vers 620°C, auquel est également associé une nette augmentation de la pente des courbes. Ce dernier phénomène a été signalé par FOURNIER / 141 / lequel avait émis l'hypothèse que le changement de pente observé pouvait traduire une évolution du type $\epsilon' \rightarrow \epsilon$: ϵ' présentant une structure cristalline stable aux basses

températures, évoluant en ϵ , stable aux températures supérieures à 620°C ; de fait, sur la courbe dilatométrique enregistrée lors d'un deuxième cycle thermique, deux changements de pente sont successivement observés vers 600, puis vers 300°C. Cependant, si l'hypothèse d'une évolution réversible $\epsilon' \rightleftharpoons \epsilon$ a été formulée en ce qui concerne le phénomène intervenant vers 600-620°C, aucune explication n'a été suggérée pour ce qui est de l'anomalie réversible se développant vers 300°C.

Nous avons donc essayé de préciser les causes de ces deux anomalies de dilatation en étudiant de façon détaillée le comportement d'un alliage contenant 63 % poids d'antimoine ainsi que les caractéristiques cristallographiques des phases éventuellement formées en fonction de la température. Cet alliage a été retenu parce que, d'une part, les anomalies de dilatation observées sont plus importantes, d'autre part, parce qu'il nous était possible de juger de la validité de l'hypothèse d'une transformation $\epsilon' \rightleftharpoons \epsilon$ au sein même de la phase pure.

IV.3.1 - Conditions opératoires utilisées afin d'étudier les anomalies observées

L'alliage considéré a été élaboré par frittage d'agglomérés mis en forme à partir de mélanges de poudres de fer et d'antimoine maintenus soit à 535°C, soit à 652°C pendant 33 jours dans des ampoules de quartz scellées sous pression partielle d'hydrogène. En fin de traitement les ampoules ont été trempées dans de l'eau glacée. Ces températures de traitement ont été retenues en fonction de la température éventuelle de transformation $\epsilon' \rightleftharpoons \epsilon''$ (620°C).

Les examens radiocristallographiques à 20°C ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre à compteur C.G.R. type G.S. 2000 équipé d'un porte échantillon tournant. Le rayonnement monochromatique $^{\lambda} K_{\alpha_1} = 0,709\ \text{Å}$ du molybdène excité sous 46 kV et 10 mA, a été utilisé pour effectuer les enregistrements ; ce type de rayonnement permet en effet de minimiser l'émission des rayonnements de fluorescence du fer et de l'antimoine ; de fait, les coefficients massiques d'absorption du fer et de l'antimoine pour cette radiation sont respectivement 38,48 et 33,06 cm^2/g.

Parallèlement des essais radiocristallographiques à haute température ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS / 31 / en utilisant le rayonnement monochromatique du molybdène.

IV.3.2 - Etude radiocristallographique

Les diagrammes de rayons X obtenus à partir des échantillons ayant subi des traitements thermiques aux températures respectives de 535 et 652°C, sont identiques. Ce fait, en accord avec les résultats de MAIER / 142 / infirme l'hypothèse de l'existence de deux phases distinctes ϵ et ϵ'. D'autre part, les caractéristiques des pics de diffraction de la phase ϵ, indiqués par la fiche ASTM se révèlent très fragmentaires par rapport aux données déduites du diagramme expérimental, comme le montre le Tableau X. On observe en effet de nombreux pics supplémentaires, tandis que les valeurs des intensités relatives sont souvent en net désaccord.

Nous avons donc été amenée à recalculer la structure de la phase ϵ à l'aide d'un programme passé sur ordinateur en langage FORTRAN IV indiqué en Annexe IV. Pour cela, nous avons utilisé la formule classique donnant l'intensité d'une raie obtenue par réflexion sur un échantillon supposé isotrope et dont les cristaux sont assez petits de façon à pouvoir négliger les facteurs d'extinction primaire et secondaire dans l'anneau Debye-Scherrer. Cette formule s'exprime ainsi / 143 / :

$$I = \frac{S_o I_o r_e^2 p}{32 \pi R} \quad \frac{\lambda^3}{V_c^2 \mu/\rho \rho} \quad \frac{1 + \cos^2 2w \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2w \sin^2 \theta \cos \theta} \left| F^2_{hkl} \right|$$

I = puissance totale diffusée par unité de longueur de l'anneau et par unité d'angle solide

I_o = intensité de faisceau de rayons X incident

r_e = rayon classique de l'électron = $2,81.10^{-13}$ cm

TABLEAU X

$\lambda K_{\alpha 1}$ Mo		h k.l	$\lambda K_{\alpha 1}$ Fe (ASTM)	
d Å exp	I/I_o exp.		d Å	I/I_o
2,910	100	1 0.1	2,94	70
2,556	7,9	0 0.2		
2,078	78,0	1 0.2	2,09	100
2,042	79,8	1 1.0		
1,667	18,9	2 0.1	1,69	70
1,600	9,6	1 1.2		
1,542	17,1	1 0.3	1,55	80
1,458	21,2	2 0.2		
1,296	13,8	1 2.1	1,31	100
1,280	6,5	0 0.4		
1,229	7,5	2 0.3		
1,185	20,4	1 2.2	1,20	90
1,179	8,1	3 0.0		
1,084	15,4	1 1.4		
1,071	3,2	3 0.2		
1,053	7,2	1 2.3		
1,019	6,5	2 2.0		
0,986	4,2	1 0.5		
0,964	4,3	1 3.1		
0,946	2,2	2 2.2		
0,916	6,1	3 1.2		
0,886	1,2	2 0.5		
0,868	7,9	4 0.1 3 0.4		
0,850	2,5	3 1.3		
0,837	2,6	4 0.2		
0,829	2,0	1 0.6		
0,812	3,0	2 3.5		

R = rayon du diffractomètre

S_o = section droite du faisceau de rayons X incident

p = facteur de multiplicité

λ = longueur d'onde X incidente (en $\mathring{A}$)

V_c = volume de la maille du réseau cristallin (en $\mathring{A}^3$)

$\frac{\mu}{\rho}$ = coefficient d'absorption massique de l'échantillon (en cm^2/g)

ρ = masse volumique de l'échantillon (en g/cm^3)

W = angle de réflexion du faisceau de rayons X sur le cristal du monochromateur (en degrés)

θ = angle de Bragg (en degrés)

F_{hkl} = facteur de structure.

Dans cette relation, $|F^2_{hkl}|$ est égal à :

$$F^2_{hkl} = \left\{ \sum_{i=1}^{i=n} |f_i| \; D_i^{1/2} \cos 2\pi \; (hu_i + kv_i + lw_i) \right\}^2 + \left\{ \sum_{i=1}^{i=n} |f_i| \; D_i^{1/2} \sin 2\pi \; (hu_i + kv_i + lw_i) \right\}^2$$

- $\{h\,k\,l\}$: indices de Miller des plans diffractants
- f : facteur de diffusion atomique
- D : facteur de Debye

Le facteur de diffusion atomique a été corrigé de l'effet de dispersion à l'aide de la formule :

$$|f| = |f_o + \Delta f' + i\ \Delta f''|$$

$\Delta f'$ et $\Delta f''$ ont été pris dans les tables de cristallographie / 30 /. Le facteur de Debye a été calculé à partir des $\overline{\Delta X}^2$ (valeur du déplacement quadratique moyen de l'atome) du fer et de l'antimoine à l'état métallique / 30 / par la formule suivante :

$$D = \exp(-2M)$$

et

$$M = +\left(\frac{8\pi^2 \sin^2\theta}{\lambda^2}\ \frac{\overline{\Delta X}^2}{3}\right)$$

d'où

$$D = \exp\left(-\frac{16\pi^2 \sin^2\theta}{\lambda^2}\ \frac{\overline{\Delta X}^2}{3}\right)$$

Dans cette relation :

$$\overline{\Delta X}^2_{Fe} \text{ (à 20°C)} = 0{,}633.10^{-2}\ \text{Å}^2$$

$$\overline{\Delta X}^2_{Sb} \text{ (à 20°C)} = 0{,}179.10^{-2}\ \text{Å}^2$$

IV.3.2.a - Etude des éléments de base fer et antimoine

Le programme utilisé a d'abord été testé sur le fer et l'antimoine :

. dans le cas du fer un très bon accord a été observé entre les intensités relatives calculées (rapportées à l'intensité de la raie la plus forte), et celles des raies obtenues à partir d'un échantillon de poudre de fer ex-carbonyle ;

- dans le cas de l'antimoine, il convient d'abord de souligner que les données connues à ce jour (SWANSON / 144 / et HARCOURT / 145 /) sont divergentes, tant sur le plan des intensités relatives de certaines raies expérimentalement observées, que sur le plan des pics constatés par l'un des auteurs et pas par l'autre. Nous avons donc refait tous les calculs en partant d'une maille élémentaire de structure hexagonale ayant les paramètres indiqués par la fiche ASTM, à savoir :

$$a = 4,307 \text{ Å}$$
$$c = 11,273 \text{ Å} \quad \text{à } 26°C$$

D'autre part, les coordonnées des six atomes appartenant en propre à la maille ont été prises égales à :

0	1/3	2/3	0	1/3	2/3
0	2/3	1/3	0	2/3	1/3
0	3/15	1/3	8/15	2/3	13/15
1	2	3	4	5	6

Voir Figure 54

Les diagrammes ont été enregistrés à partir de la poudre d'antimoine utilisée, en employant successivement les rayonnements $\lambda_{K\alpha_1}$ (Mo) et $\lambda_{K\alpha_2}$ (Cu) (ceci afin de pouvoir comparer les résultats obtenus avec ceux indiqués sur la fiche ASTM, étant entendu que pour autant, le rayonnement du cuivre n'est pas celui le plus approprié, en raison de la valeur trop élevée du coefficient massique d'absorption ($\mu / \rho = 273 \text{ cm}^2/\text{g}$) de l'antimoine pour cette longueur d'onde caractéristique.

Les puissances diffusées dans le cas de différentes familles de plans diffractant ont été déterminées à partir des valeurs des aires des pics de diffraction

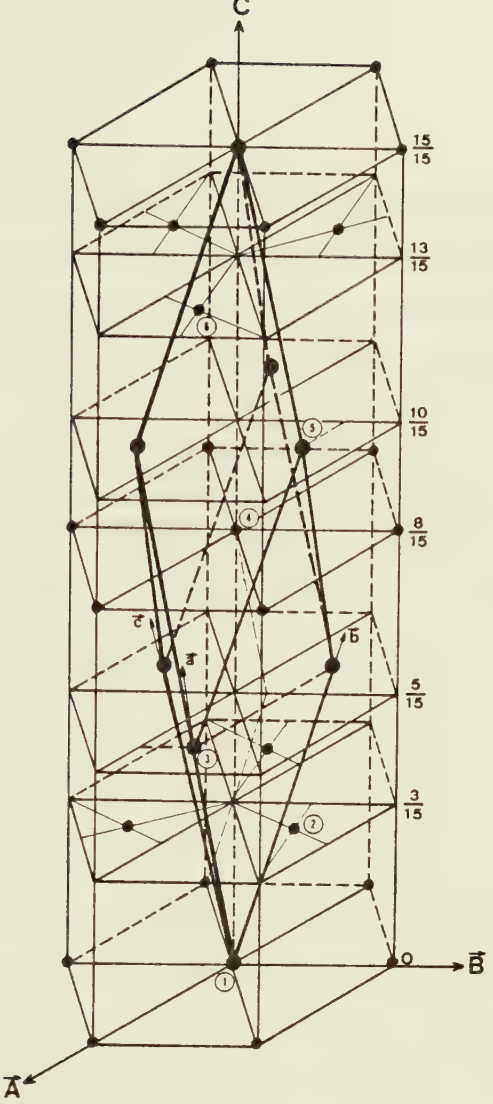


Fig.54 - Structure de l'antimoine (type A_7).

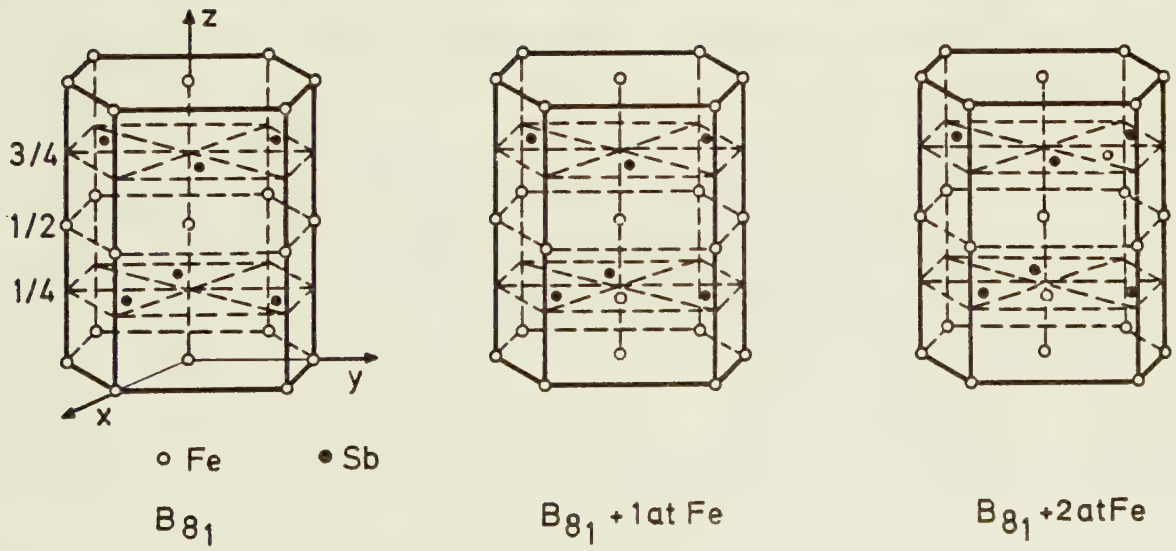


Fig 55. a) Structure de la phase $\mathcal{E}$, type B_{8_1} (NiAs).

b) Structure de la phase $\mathcal{E}$, + 1 atome.

qui ont été mesurées aussi bien par planimétrie que par pesée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau XI, où nous avons également fait figurer les valeurs trouvées par les auteurs précités / 144 , 145 /. L'examen de ce tableau permet de faire les observations suivantes :

- le calcul prévoit l'existence de raies non indiquées par SWANSON ; en fait, les intensités correspondantes sont théoriquement si faibles qu'il est a priori improbable que ces raies soient observables (ce que confirme d'ailleurs l'expérience).

- les valeurs des intensités des pics de diffraction mentionnées par les études antérieures ne correspondent pas aux enregistrements que nous avons obtenus. Il existe par contre un bon accord entre les valeurs des intensités que nous avons calculées et celles que nous avons observées expérimentalement.

- les pics de diffraction observés par DORN et GLOCKLER / 146 / (correspondant à $d = 1,717$ Å) ou par HARCOURT / 145 / (correspondant à $d = 1,678$ Å) sont des raies parasites : de telles valeurs de d ne sont pas données par le calcul et aucun pic de ce type n'a été constaté dans les présents essais.

IV.3.2.b - Etude de la phase $Fe_{(1+x)}Sb$ (ϵ)

Le programme de calcul mis au point a été ensuite appliqué à l'étude de la structure de la phase ϵ . Les données de la fiche ASTM n'étant pas suffisantes pour dépouiller l'enregistrement diffractométrique obtenu (Tableau X), dans un premier temps :

. Nous avons supposé que la structure de cette phase pouvait être du type $B8_1$ (NiAs) les paramètres de cette maille hexagonale, ainsi que les coordonnées des atomes contenus étant les suivants / 147 / :

TABLEAU XI

Présente étude								Fiche ASTM			
$\lambda_{K\alpha_1}$ (Mo)					$\lambda_{K\alpha_1}$ (Cu)			$\lambda_{K\alpha_1}$ (Cu)			
h k.l	d_{calc} (Å)	d_{exp} (Å)	I_{exp}	I_{calc}	d_{exp} (Å)	I_{exp}	I_{calc}	d_{exp} /144/	d_{exp} /145/	I_{exp} /144/	I_{exp} /145/
0 0.3	3,757	3,751	5,1	2,77	3,750	3,91	2,99	3,753		25	
0 1.1	3,541	3,543	3,8	1,65	3,537	2,61	1,74	3,538		4	
1 0.2	3,110	3,113	100	100	3,099	100	100	3,109	3,08	100	100
0 1.4	2,248	3,247	31,9	30,94	2,245	34,20	29,34	2,248	2,23	70	33
1 1.0	2,153	3,151	35,1	15,25	2,149	56,39	15,05	2,152	2,13	56	33
1 0.5	1,929	1,927	6,60	5,28	1,925	6,00	5,03	1,929	1,92	12	8
0 0.6 }	1,878 }	1,875 }	9,5	2,14 } 4,11	1,879 }	6,52	1,86 } 3,54	1,878	1,87	35	8
1 1.3 }	1,868 }	1,870 }		1,97 }	1,868 }		1,68 }				
2 0.1	1,839			0,22			0,18				
0 2.2	1,770	1,779	24,8	18,27	1,769	21,14	12,81	1,770	1,759	26	17
									1,678		3
2 0.4	1,555	1,554	8,4	12,20	1,552	7,83	6,02	1,555	1,543	15	17
0 1.7	1,478	1,478	4,1	5,78	1,477	4,17	2,59	1,479	1,473	13	8
0 2.5	1,437	1,437	3,6	2,94	1,437	2,34	1,25	1,437		12	
1 1.6	1,415	1,414	9,5	6,95	1,414	2,25	2,86	1,416	1,408	63	17
1 2.1	1,398			0,24			0,09				
2 1.2	1,367	1,367	15,4	18,42	1,365	13,57	7,03	1,368	1,358	67	17
1 0.8	1,318	1,316	1,9	3,66	1,318	2,08	1,29	1,318		30	
1 2.4	1,260	1,260	10,1	12,05	1,260	4,96	3,81 } 4,06	1,261		40	
0 0.9	1,252			0,79			0,25 }	1,252	1,254	25	17
3 0.0	1,243	1,242	2,7	3,46	1,242	3,74	1,06	1,243	1,234	30	17
2 0.7	1,218	1,218	2,0	2,97	1,218	2,34	0,86	1,219	1,217	11	5
2 1.5	1,195	1,191	1,82	3,09	1,195	3,65	0,86	1,195		12	
3 0.3	1,180			0,56			0,15	1,180		5	
0 2.8	1,124	1,123	1,5	2,02			0,48	1,124		12	
1 1.9	1,082	1,083	2,1	2,75			0,59	1,082		32	
0 1.10 }	1,079 }	1,077 }	5,3	0,94 } 2,94			0,20 } 0,62	1,079	1,077	16	8
2 2.0 }	1,078 }	1,076 }		2,00 }			0,42 }	1,076		12	
1 2.7	1,060	1,061	2,7	3,52	1,061	1,22	0,71	1,061		16	
3 0.6	1.036	1,036	3,3	2,20	1,036		0,43	1,037	1,032	17	5
2 2.3	1,035			0,35			0,06				
3 1.1	1,030			0,08			0,01				
1 3.2	1,017	1,017	3,2	0,27	1,016	1,52	1,13	1,018	1,010	27	3
2 1.8	0,996	0,998	3,0	2,62			0,45	0,997		25	
1 0.11	0,988	0,988	2,2	2,50			0,41	0,988	0,987	24	3
3 1.4	0,971	0,971	4,0	4,52	0,973		0,72	0,971		15	
2 0.10	0,964			0,42			0,10	0,965	0;964	8	5
1 3.5	0,940	0,940	1,9	1,29			0,18	0,940		7	
0 0.12	0,939			0,03							
2 2.6	0,934	0,935	1,7	1,49			0,21	0,934		13	
0 4.1	0,929			0,02							
4 0.2	0,919	0,920	2,5	2,07			0,28	0,920			
0 2.11	0,898	0,898	1,9	1,66			0,21	0,898		10	
0 4.4	0,885	0,885	1,2	1,53			0,18	0,885		7	
3 0.9	0,882	0,881	1,7	1,23			0,15	0,882		15	
1 2.10	0,880			0,84			0,10	0,880	0,878	15	5
3 1.7	0,870	0,870	1,1	1,60			0,18	0,870		7	
4 0.5	0,862			0,43			0,05	0,861		5	
1 1.12	0,861			0,14			0,01				
2 3.1	0,853			0,04							
3 2.2	0,846	0,846	3,0	2,94			0,29	0,846		11	
0 1.13	0,844	0,843	1,9	1,45			0,14	0,845	0,843	22	5
1 3.8	0,833	0,834	1,6	1,25			0,11	0,834		5	
2 1.11	0,828	0,828	2,7	2,40			0,21	0,829		16	
2 3.4	0,818	0,819	1,9	2,20			0,18	0,819		8	
2 2.9	0,816			0,88			0,07	0,817		22	
4 1.0	0,813	0,814	1,0	1,29			0,10	0,814		13	
0 4.7	0,806			0,37			0,04	0,807		7	

$a = 3{,}61\ \text{Å}$

$c = 5{,}03\ \text{Å}$

Fe	0	0		Sb	1/3	2/3
	0	0			2/3	1/3
	0	1/2			1/4	3/4

Voir Figure 55

Dans cette hypothèse, les intensités calculées ne coïncident pas de façon satisfaisante avec celles observées expérimentalement (voir Tableau XII). Ce résultat est directement lié au fait que la phase ϵ n'a pas la composition prévue par la stoechiométrie indiquée par la formule FeSb.

. Nous avons donc considéré les cas où un ou deux atomes de fer sont successivement introduits en surnombre dans cette structure de base B_{8_1} ; leur localisation respective - correspondant aux sites interstitiels existant dans cette maille - est la suivante :

- un atome supplémentaire de fer en | 2/3 , 1/3 , 1/4 |
- deux atomes supplémentaires de fer en | 2/3 , 1/3 , 1/4 | et | 1/3 , 2/3 , 3/4 |

Les valeurs obtenues dans l'hypothèse où la maille élémentaire contiendrait statistiquement un atome de fer excédentaire se révélèrent être les plus proches de celles mesurées expérimentalement ; dans ce cas, la composition théorique de la phase ϵ correspondrait à la formule $Fe_{1,17}Sb$, laquelle est très proche de la composition antérieurement déterminée à l'aide de la sonde de Castaing / 140 / (à savoir $Fe_{1,2}Sb \cong Fe_6Sb_5$), ou de la composition déterminée par YASHIRO / 148 / par dépouillement des mesures effectuées en diffraction neutronique (à savoir $Fe_{1,14}Sb$).

. Des diagrammes diffractométriques ont ensuite été enregistrés aux températures supérieures à l'ambiante entre 100 et 900°C, à partir d'échantillons

TABLEAU XII

d_{exp} Å	d_{calc} Å	h k.l	I_{exp}	I_{calc} B_{8_1}	I_{calc} B_{8_1} + 1 at.	I_{calc} B_{8_1} + 2 at.
–	5,122	0 0.1	–	–	0,767	–
–	3,528	1 0.0	–	0,003	0,837	0,98
2,910	2,905	0 1.1	100	100	100	100
2,556	2,561	0 0.2	7,9	4,05	6,51	10,28
2,078	2,072	1 0.2	78,0	44,35	57,77	75,80
2,042	2,037	1 1.0	79,8	44,03	58,90	80,00
–	1,764	2 0.0	–	0,004	0,11	0,09
1,667	1,667	2 0.1	18,9	20,90	21,05	21,35
1,600	1,594	1 1.2	9,6	6,58	10,39	16,17
1,542	1,536	1 0.3	17,1	16,13	16,26	16,43
1,458	1,453	2 0.2	21,2	16,93	21,89	28,49
–	1,333	1 2.0	–	0,012	0,14	0,23
1,296	1,290	1 2.1	13,8	17,97	18,17	18,42
1,280	1,280	0 0.4	6,5	4,19	5,52	7,39
1,229	1,226	2 0.3	7,5	7,51	7,60	7,71
–	1,203	1 0.4	–	0,01	0,11	0,16
1,185	1,182	1 2.2	20,4	16,34	21,03	27,48
1,179	1,176	2 0.0	8,1	9,16	12,06	16,19
1,084	1,084	1 1.4	15,4	13,40	17,63	23,6
1,071	1,068	3 0.2	3,2	1,71	2,65	4,06
1,053	1,050	1 2.3	7,2	8,40	8,51	8,65
–	1,036	2 0.4	–	0,007	0,06	0,10
1,019	1,018	2 2.0	6,5	5,31	6,99	9,35
0,986	0,983	1 0.5	4,2	3,28	3,33	3,39
–	0,978	3 1.0	–	0,008	0,05	0,08
0,964	0,961	1 3.1	4,3	5,98	6,07	6,19
0,946	0,946	2 2.2	2,2	1,11	1,71	2,61
–	0,923	2 1.4	–	0,01	0,09	0,15
0,916	0,914	3 1.2	6,1	5,77	7,43	9,68
0,886	0,885	2 0.5	1,2	2,12	2,16	2,20
–	0,882	4 0.0	–	0,004	0,02	0,02
0,868	0,869	4 0.1	7,9	1,95	1,98	2,03
0,865	0,866	3 0.4		5,40	7,09	9,46
–	0,853	0 0.6	–	0,12	0,19	0,28
0,850	0,849	3 1.3	2,5	3,57	3,63	3,72
0,837	0,833	4 0.2	2,6	1,98	2,55	3,32
0,829	0,829	1 0.6	2	1,92	2,48	3,22
0,812	0,812	2 1.5	3	2,91	2,97	3,04

préalablement homogénéisés avec soin par traitement thermique et constitués de la phase ϵ pratiquement pure.

Les résultats obtenus montrent d'abord que les enregistrements demeurent invariablement du même type (ce résultat corrobore les conclusions antérieures de MAIER / 142 / ; par suite, l'hypothèse d'une transition de la forme $\epsilon' \rightleftarrows \epsilon$ est à nouveau infirmée. Par ailleurs, la détermination des paramètres a et c de la maille à chaque température nous a permis de tracer les courbes des figures 56 et 57. Les courbes traduisant les variations de volume de la maille élémentaire, aussi bien au chauffage qu'au refroidissement (figure 57), montrent clairement l'existence de deux anomalies réversibles, respectivement observées dans les intervalles de température suivants :

Anomalie A :	100 - 300°C	au chauffage
	200 - 20°C	au refroidissement
Anomalie B :	650 - 700°C	au chauffage
	680 - 620°C	au refroidissement

La figure 53 donne un exemple des courbes dilatométriques enregistrées à partir de mêmes échantillons à la vitesse de 300°C h^{-1} ; la similitude d'allure des courbes des figures 53 et 57 est frappante.

L'examen des figures 57 a et b permet en outre de préciser que l'anomalie BB' résulte des évolutions anormales des deux paramètres a et c tandis que l'anomalie AA' est essentiellement liée à la brutale variation du paramètre c .

Nous avons par ailleurs étudié l'évolution de cette dernière anomalie à l'aide d'un thermomagnétomètre qui nous a permis d'observer une augmentation de l'intensité d'aimantation dans le domaine ferromagnétique aux alentours de 300°

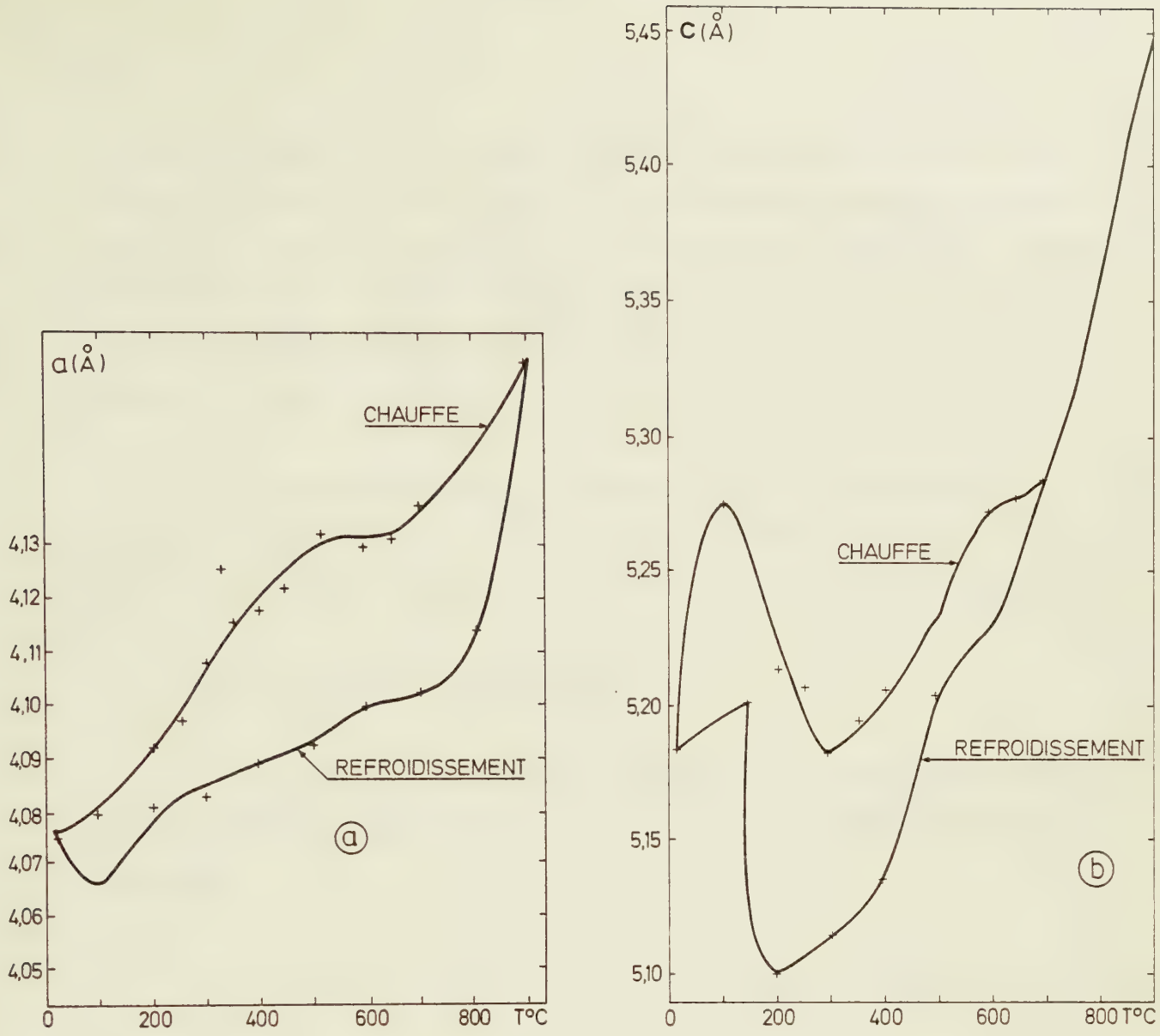


Fig.56 - a) Courbe de variation du paramètre a , à la chauffe et au refroidissement.

b) Courbe de variation du paramètre c , à la chauffe et au refroidissement.

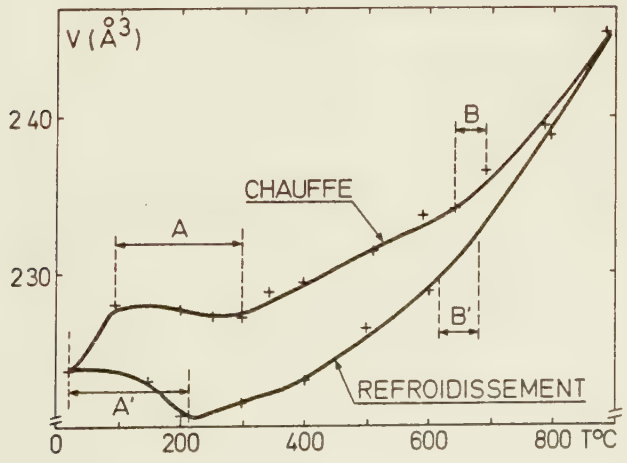


Fig.57 - Courbe de variation du volume de la maille hexagonale à la chauffe et au refroidissement.

(figure 58). GRAY / 149 / indique en effet une température de Néel à 340°C. Par contre, SCHMID / 150 / a montré, par des mesures de susceptibilité magnétique, que la phase ϵ suit la loi de Curie-Weiss entre - 193 et 277°C. Il admet la possibilité que ϵ devienne antiferromagnétique en dessous de - 193°C. Plus récemment MAIER / 142 / a conclu à l'existence d'une transformation magnétique vers 220°C, sans en préciser sa nature.

Ces études permettent de prédire l'existence d'une transformation magnétique - conjointement à une variation de paramètres - qui aurait lieu aux alentours de l'anomalie BB' que nous avons observée par analyse dilatométrique.

IV.3.2.c - Etude de la phase $FeSb_2$ (η)

Les données radiocristallographiques concernant cette phase lui attribuent une structure C_{18} (marcassite FeS_2), la maille orthorhombique ayant pour paramètres :

$$a = 5,819\ \text{Å}$$
$$b = 6,520\ \text{Å}$$
$$c = 3,189\ \text{Å}$$

Les coordonnées de positions équivalentes des atomes ont été prises égales à :

Fe	0	1/2	Sb	u	$\bar{u}$	1/2 + u	1/2 - u
	0	1/2		v	$\bar{v}$	1/2 - v	1/2 + v
	0	1/2		o	o	1/2	1/2

avec $u = 0,188$ selon / 151 / Voir Figure 59
$v = 0,355$

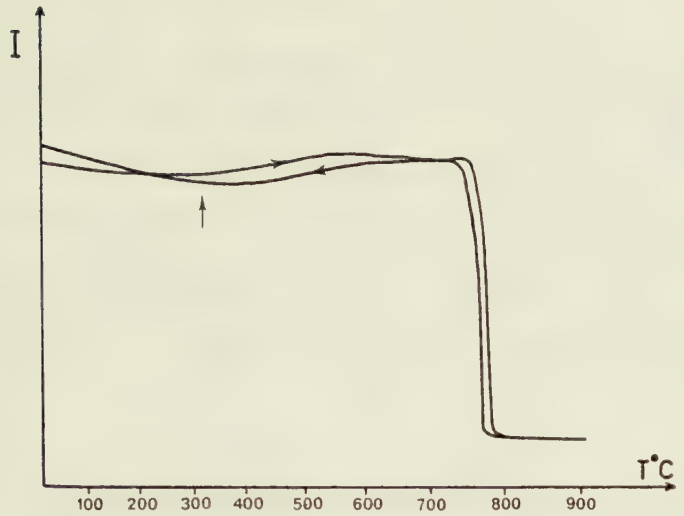


Fig.58 - Courbe thermomagnétométrique de l'échantillon Fe-35% pds Sb.

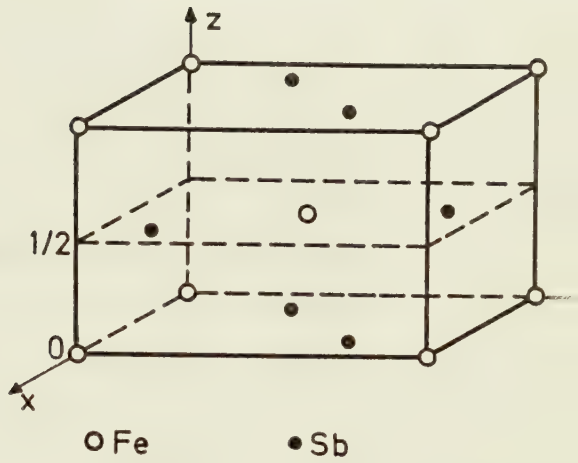


Fig.59 - Structure de la phase η (type C_{18}) marcassite).

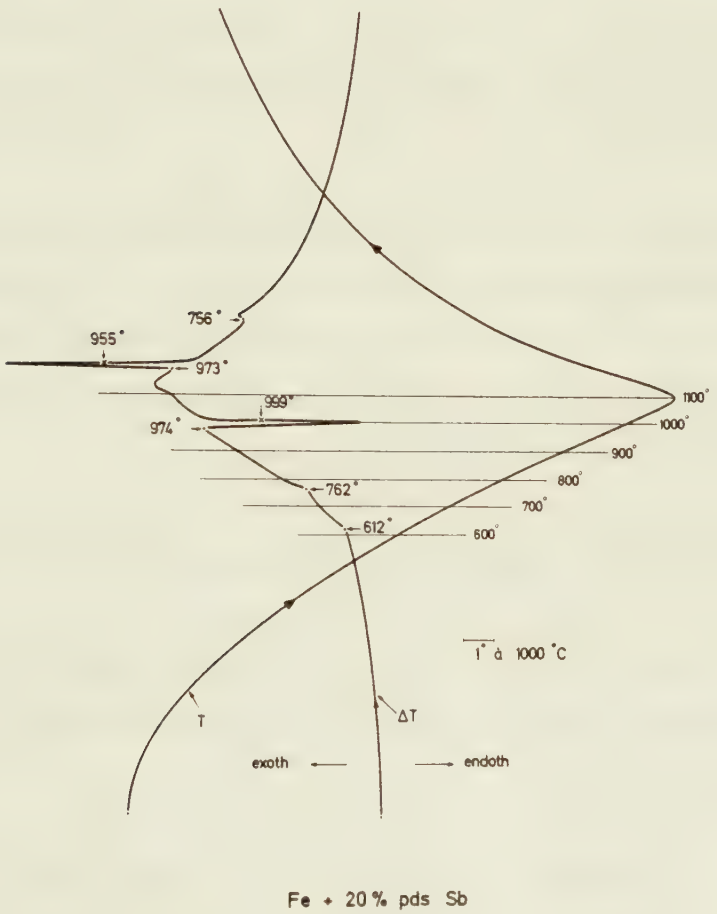


Fig.60 - Courbe d'analyse thermique différentielle obtenue lors d'un second cycle thermique à partir d'un échantillon Fe + 20% Sb depuis 20°C jusqu'à 1100°C.

Les enregistrements ont été effectués avec le rayonnement λK_{α_1} Mo et le même programme de calcul a été appliqué. Les résultats obtenus ont été comparés, Tableau XIII, à ceux mentionnés sur la fiche ASTM correspondante (la radiation λK_{α_1} Fe ayant dans ce cas été employée). Dans ce tableau, conformément aux résultats de HÄGG / 152 / auxquels se refère la fiche ASTM, nous avons conservé la notation des indices des plans suivant le référentiel c , a , b pour la radiation λK_{α_1} Fe.

L'examen du Tableau XIII permet de faire les observations suivantes :

- la distance $d_{hkl} = 2,40$ Å indiquée sur la fiche ASTM pour le plan (220) est en fait de 2,171 Å ; il y a tout lieu de supposer qu'il s'agit là d'une erreur d'impression.

- mis à part le cas de la diffraction (111) qui est la plus intense, toutes les intensités relatives mentionnées dans la fiche ASTM sont très différentes de celles que nous avons déterminées.

- la comparaison entre nos résultats expérimentaux et les valeurs théoriques calculées sur les bases rappelée ci-avant, montre par contre un accord satisfaisant. Comme dans le cas des Tableaux XI et XII, certaines raies sont d'intensités trop faibles pour être observées et peuvent être éliminées de la liste des plans diffractants susceptibles d'être identifiés.

IV.4 - Variations théoriques de volume accompagnant la formation des phases ϵ et η

Nous avons calculé les variations théoriques de volume accompagnant la formation des composés ϵ et η à partir des paramètres indiqués sur le Tableau XIV / 147 /.

La formation de ces composés peut s'opérer suivant les réactions théoriques que nous avons portées sur le Tableau XV.

TABLEAU XIII

d Å calc.	λK_α Mo 1				λK_α Fe 1		
	d Å exp.	h k l a b c	I_{exp}	I_{calc}	d_{ASTM} Å	I h k ASTM c a b	I_{ASTM}
2,910	2,920	2 0 0	30,8	13,83	2,91	0 2 0	60
2,864		0 1 1		16,44 } 30,27	2,87	1 0 1	80
2,844	2,849	1 2 0	94,0	98,34	2,84	0 1 2	100
2,796	2,800	1 0 1	49,5	46,40	2,80	1 1 0	100
2,656	2,655	2 1 0	29,6	31,54	2,67	0 2 1	80
2 570	2,572	1 1 1	100	100	2,58	1 1 1	100
2,170	2,171	2 2 0	13,5	9,54	2,40	0 2 2	60
2,122	2,123	1 2 1	1,6	2,91	2,13	1 1 2	40
2,041	2,041	2 1 1	75,8	36,45	2,04	1 2 1	100
2,035		1 3 0		13,95 } 50,40		0 1 3	
1,859	1,859	3 1 0	27,4	20,55	1,86	0 3 1	100
1,795	1,796	0 3 1	84,5	39,74	1,79	1 0 3	100
1,794		2 2 1		26,37 } 66,11		1 2 2	
1,741	1,735	2 3 0	3,2	2,17	1,74	0 2 3	60
1,716	1,716	1 3 1	10,7	7,44	1,72	1 1 3	80
1,666	1,667	3 2 0	16,9	3,87	1,67	0 3 2	60
1,657		3 0 1		12,26 } 16,13	1,66	1 3 0	80
1,629	1,632	0 4 0	7,2	5,10	1,63	0 0 4	80
1,606	1,606	3 1 1	28,70	4,6	1,60	1 3 1	60
1,594		0 0 2		18,03 } 22,63	1,59	2 0 0	100
1,569	1,570	1 4 0	7,7	4,44	1,57	0 1 4	80
1,528	1,528	2 3 1	6,9	7,05	1,53	1 2 3	60
1,477	1,478	3 2 1	9,0	7,99	1,47	1 3 2	80
1,454	–	4 0 0	–	0,55	–	–	–
1,447	1,448	3 3 0	5,4	6,33	1,44	0 3 3	80
1,422	1,423	2 4 0	22,8	11,97	1,42	0 4 1	100
1,419		4 1 0		10,05 } 22,02			
1,408	–	1 4 1	–	0,29	–	–	–
1,398	1,398	2 0 2	31,6	3,46	1,40	2 2 0	60
1,390		1 2 2		24,14 } 27,60	1,39	2 1 2	100
1,367	1,368	2 1 2	10,6	8,75	1,37	2 2 1	80
1,328	–	4 2 0	–	0,69	–	–	–
1,317	–	3 3 1	–	0,60	–	–	–
1,298	1,299	2 4 1	2,5	2,72	1,30	1 2 4	60
1,297	1,297	4 1 1	1,4	1,21	1,30	1 4 1	60
1,285	1,285	2 2 2	4,9	3,88	1,28	2 2 2	60
1,272	–	1 5 0	–	0,95	–	–	–
1,255	1,257	1 3 2	9,6	7,15	1,25	2 1 3	80
1,247	–	3 4 0	–	0,36	–	–	–
1,226	1,226	4 2 1	20,1	18,16	1,22	1 4 2	100
1,210	1,210	3 1 2		11,73	1,21	2 3 1	100
1,208	1,209	4 3 0	16,1	1,45 } 14,57	–	0 4 3	–
1,206		0 5 1		1,39	–	–	–

TABLEAU XIII (suite)

1,189	1,190	2 5 0	5,3	4,16	1,19	0 2 5	60
1,181	1,182	1 5 1	13,3	14,05	1,18	1 1 5	100
1,175		2 3 2		1,28			
1,162	1,163	3 4 1	16,7	17,05	1,16	1 3 4	100
1,152	1,155	3 2 2	5,1	2,19	1,15	2 3 2	40
1,145	–	5 1 0	–	0,84	–	–	–
1,139	–	0 4 2	4,2	3,01	1,14	2 0 4	60
1,130	–	4 3 1	–	0,85	–	–	–
1,118	1,119	1 4 2	1,9	2,69 | 2,89	1,12	2 1 4	60
1,114		2 5 1		0,20			
1,096	1,096	5 2 0	10,7	0,80 | 9,24	1,10	0 5 2	60
1,093		5 0 1		8,44	1,09	1 5 0	80
1,086	1,087	0 6 0	5,7	2,57	1,09	0 0 6 / 0 4 4	60
1,085	–	4 4 0	–	0,30 | 0,35	–	–	–
1,082	–	3 5 0	–	0,05			
1,078	1,078	5 1 1	7,1	1,01 | 5,73	1,08	1 5 1	60
1,074		4 0 2		0,35			
1,071		3 3 2		4,37	1,07	2 3 3	80
1,068	1,068	1 6 0	3,7	2,62	1,07	0 1 6	80
1,061	1,061	2 4 2	13,3	8,22 | 15,22	1,06+	2 2 4	80
1,060		4 1 2		7,00	1,06-	2 4 1	80
1,049	–	0 1 3	–	0,79	1,05	3 0 1	60
1,045	1,046	1 0 3	3,5	1,99	1,05	3 1 0	60
1,032	1,034	1 1 3	4,9	5,45	1,03	3 1 1	100
1,027	1,026	4 4 1	7,8	2,32 | 9,64	1,03	1 4 4	80
1,025		5 3 0		5,84			
1,024		3 5 1		1,48	1,03	0 5 3	100
1,020	–	4 2 2	–	0,50 | 0,82	1,02	2 4 2	40
1,017	–	2 6 0	–	0,32			
1,012	1,013	1 6 1	3,00	2,27	1,01	1 1 6	60
0,995	–	1 2 3	–	0,16	0,995	2 1 5	60
0,994	–	1 5 2	–	0,73	0,987	3 2 1	100
0,986	0,987	2 1 3	4,21	3,79	–	–	–

On remarque dans ce tableau que la formation du composé η suivant les réactions 1 et 5 ou celle de la phase ϵ suivant les réactions 2 et 3, donne lieu à une contraction. La première contraction due à la formation de η est en effet observée sur les courbes dilatométriques à partir de 390° C , mais elle est ensuite suivie d'un gonflement très important. Par contre, la formation de ϵ , que nous avons pu mettre en évidence de façon notable par radiocristallographie à partir de 570°C, et qui implique aussi une diminution de volume, n'est pas observée sur les courbes dilatométriques, car elle est contrebalancée par un important phénomène Kirkendall antagoniste.

- Remarque

Les réactions 4 et 5 sont opposées et devraient en principe correspondre à des variations relatives de volume égales en valeur absolue. L'écart observé est dû au fait que ΔV est rapporté dans le premier cas au volume de 7 mailles de $FeSb_2$, dans le deuxième cas au volume de 2 mailles de Fe_7Sb_6 et 8 mailles de Sb.

IV.5 - Interprétation des phénomènes mis en évidence dans le cas d'un mélange contenant 63 % pds Sb

Ce cas a été choisi car il correspond au comportement dilatométrique le plus complexe (figure 48). L'ensemble des observations dilatométriques radiocristallographiques et des calculs précédents permet de suggérer les comportements suivants :

. Mis à part la faible anomalie constatée vers 270°C - qui correspond à la réduction d'oxydes d'antimoine présents à la surface des granules - il se produit en premier lieu une contraction à partir de 390°C. Cette contraction est liée essentiellement à la formation de la phase η suivant la réaction (1) ; il est également possible que l'antimoine fritte localement (figure 47).

. A partir de 440°C on observe un net gonflement (I) qui contrebalance la contraction précédente ; le développement concomittant d'une porosité secondaire

TABLEAU XIV

	Structure	Type	Nombre d'atomes par maille	Paramètres Å	Volume Å^3
Fe	Cubique	A_2	2	a = 2,8664	$a^3 = 23,551$
Fe_7Sb_6 (ϵ)	Hexagonale	B_{8_1}	7 at. Fe 6 at. Sb	a = 4,100 c = 5,137	$3a^2 c \frac{\sqrt{3}}{2} = 224,34$
$FeSb_2$ (η)	Orthorhombique	C_{18}	2 at. Fe 4 at. Sb.	a = 3,189 b = 5,819 c = 6,520	a bc = 120,99
Sb	Rhomboédrique	A_7	2 at.	a = 4,497 $\alpha = 57°6'27"$	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2\alpha + 2\cos^3\alpha} = 60,019$
Sb	Hexagonale		6 at.	a = 4,307 c = 11,273	$3a^2 \frac{c\sqrt{3}}{2} = 543,30$

TABLEAU XV

	Réactions	Δl/l
1	$Fe + Sb \longrightarrow FeSb_2$ (η) (1 m) (2 m) (1 m)	- 0,052
2	$Fe + Sb \longrightarrow Fe_7Sb_6$ (ϵ) (7 m) (6 m) (2 m)	- 0,048
3	$Fe + FeSb_2 \longrightarrow Fe_7Sb_6$ (ϵ) (8 m) (6 m) (4 m)	- 0,006
4	$FeSb_2 \longrightarrow Fe_7Sb_6 + Sb$ (ϵ + Sb) (7 m) (2 m) (8 m)	+ 0,032
5	$Fe_7Sb_6 + Sb \longrightarrow FeSb_2$ (η) (2 m) (8 m) (7 m)	- 0,029

importante prouve que le phénomène expansionnel est dû à un fort effet Kirkendall associé à la poursuite de l'apparition de η . Lorsque la proportion de cette phase devient suffisante, elle commence à fritter, d'où le ralentissement observé entre 500 et 530°C ; de fait, la courbe dilatométrique d'un alliage contenant 81 % pds S (correspondant nominalement à la teneur de la phase η), montre un début de retra vers 510°C. La réaction (5) ne peut pas avoir lieu, car elle exige la formation anté rieure de Fe_7Sb_6 dans le domaine de température considéré, ce qui est en désaccor avec les résultats obtenus par radiocristallographie.

Entre 530 et 620°C on observe un deuxième gonflement important noté Ce gonflement est dû à un effet Kirkendall très important accompagant la formation de la phase ϵ probablement suivant la réaction 4 .

. A partir de 620°C un nouveau processus de retrait s'amorce, ceci doit être lié à la fusion de l'antimoine résiduel (ou de l'eutectique riche en cet élément qui a pu être formé précédemment).

. Vers 730°C le phénomène de retrait s'accélére en raison d'un début de fusion de la phase η résiduelle, ce qui permet au frittage de se poursuivre partiellement en phase liquide ; cependant comme la réaction mise en jeu est du type péritectique, il est probable que la fusion totale de η n'intervient que progressivement et ne devient totale qu'à partir de 830°C environ.

. Entre cette température et celle atteinte au terme du chauffage, il reste néanmoins de la phase ϵ formée à partir de 530°C qui continue à fritter.

Le fait essentiel est donc l'observation d'importants phénomènes expansionnels dûs à un effet Kirkendall très important lors du frittage de mélanges de poudres. De tels phénomènes, accompagnant la formation de composés intermétalliques ont déjà été signalés dans le cas de mélanges pulvérulents Fe-Ge / 16 /, Fe-W / 17 /, Fe-Mo / 17 /.

IV.6 - Essais complémentaires concernant les échantillons de teneur en antimoine supérieure à 5 % pds

Les diagrammes d'équilibre publiés respectivement par PARKE et HANSEN présentent une divergence importante en ce qui concerne la solubilité maximale de la phase α : soit respectivement 8 ou 35 % pds Sb. Nous avons vérifié par analyse thermique différentielle que cette teneur est en fait comprise entre 10 et 13 % pds d'antimoine. La figure 60 représente la courbe obtenue (vitesses de chauffe et de refroidissement égales à 300°C h^{-1}) à partir d'un aggloméré Fe + 20 % pds d'antimoine, préalablement chauffé à 1 100°C puis refroidi jusqu'à la température ambiante.

Sur la courbe de chauffe on observe les faits suivants :

- Après une légère dérive expérimentale, il se produit une anomalie à partir de 612°C correspondant à celle déjà signalée par FOURNIER / 141 /. Comme vu précédemment cette anomalie ne correspond pas à une transformation $\epsilon' \rightleftharpoons \epsilon$ (hypothèse supposée par FOURNIER), mais à une variation de volume de la phase ϵ / 153 / (associée dans cet échantillon à de la phase α).
- A 762°C le point de Curie de la solution solide α se traduit par un pseudo point de rebroussement.
- A partir de 974°C, l'alliage commence à fondre.

Par contre, une courbe similaire enregistrée avec l'alliage Fe + 10 % pds Sb n'a pas montré de pic correspondant à la fusion de l'eutectique lors d'un chauffage entre 20 et 1 400°C. Dans tout notre travail, les échantillons de teneur supérieure à 10 % en poids n'ont été chauffés qu'à 970°C pour éviter la fusion de l'eutectique.

La figure 61 représente les enregistrements diffractométriques obtenus à 20°C à partir d'échantillons (Fe + 10 % pds Sb) ou (Fe + 20 % pds Sb), ayant subi

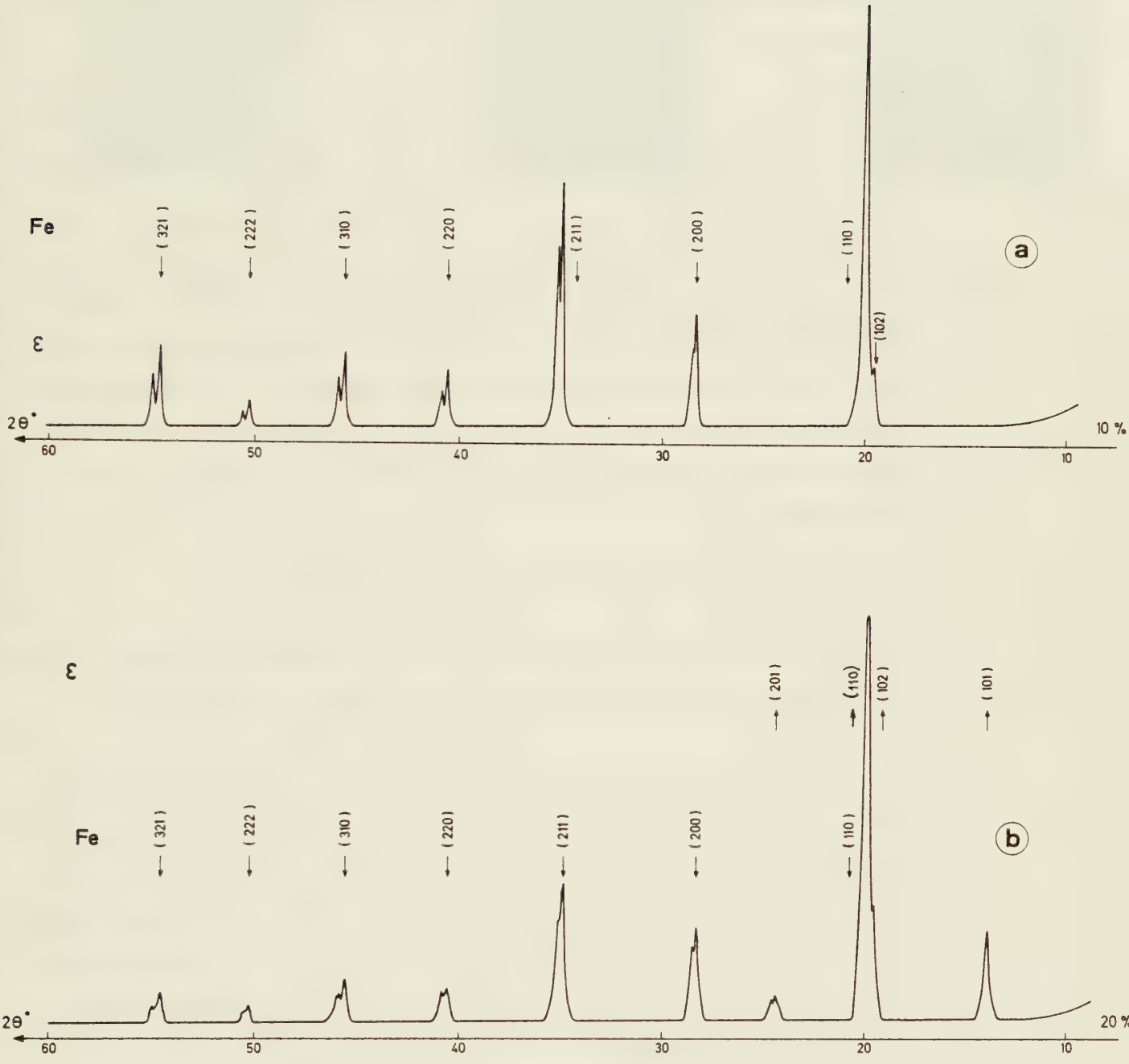


Fig.61 - Enregistrements diffractométriques X d'échantillons Fe + 10% Sb et Fe + 20% Sb, ayant subi deux cycles thermiques de 20°C jusqu'à 970°C.

deux cycles thermiques de 20°C jusqu'à 970°C. On constate que l'antimoine a complètement diffusé pendant le traitement thermique. De plus, les alliages sont biphasés (α + ϵ).

Quelques analyses ont été effectuées à l'aide de la microsonde de Castaing, équipée d'un dispositif à balayage électronique du type JSM U_3, afin de déterminer, autrement que par essais radiocristallographiques, la composition de la phase ϵ formée dans l'alliage Fe + 20 % pds Sb obtenue par chauffage à 970°C. Sur la micrographie électronique obtenue à partir d'électrons rétrodiffusés (figure 62.a), on observe une structure biphasée constituée de plages du composé (zones claires) réparties au sein de la matrice ferritique. A partir de comptages effectués sur les zones claires (comparés à ceux obtenus à partir d'échantillons témoins de fer et d'antimoine), nous avons redéterminé la composition suivante pour la phase ϵ :

Fe : 35,1 % pds Sb : 64,9 % pds

ce qui correspond exactement au pourcentage de fer et d'antimoine obtenus à partir de comptages effectués sur un échantillon Fe + 63 % pds Sb (figure 52).

La figure 62.b représente l'image X de la même plage que la figure 62.a obtenue à l'aide de la longueur d'onde L_{α_1} de l'antimoine : les zones blanches sont celles riches en antimoine ; par ailleurs, la répartition de l'antimoine dans la matrice ferritique est homogène. L'image X de cette même plage, obtenue cette fois à l'aide de la longueur d'onde K_{α_1} du fer, est représentée figure 62.c ; le contraste entre les régions occupées par chacune des phases α et ϵ est ici moins satisfaisant.

IV.7 - Etude de la solution solide α de l'antimoine dans le fer

Les diagrammes d'équilibre proposés par HANSEN / 24 / puis PARKE / 25 / révèlent que la limite de la solution solide α n'est pas définie avec précision. Nous avons cherché à situer cette courbe limite de solubilité par analyse

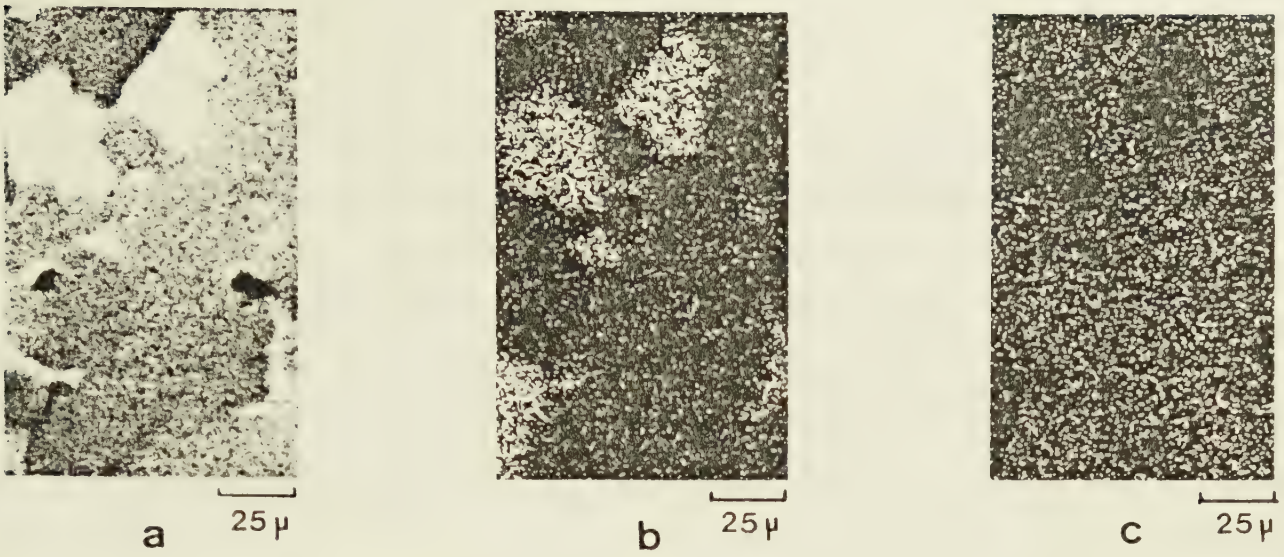


Fig.62 - a) Structure obtenue à partir d'électrons rétrodiffusés de l'échantillon Fe + 20% Sb chauffé jusqu'à 970°C.

b) Image X de l'antimoine.

c) Image X du fer

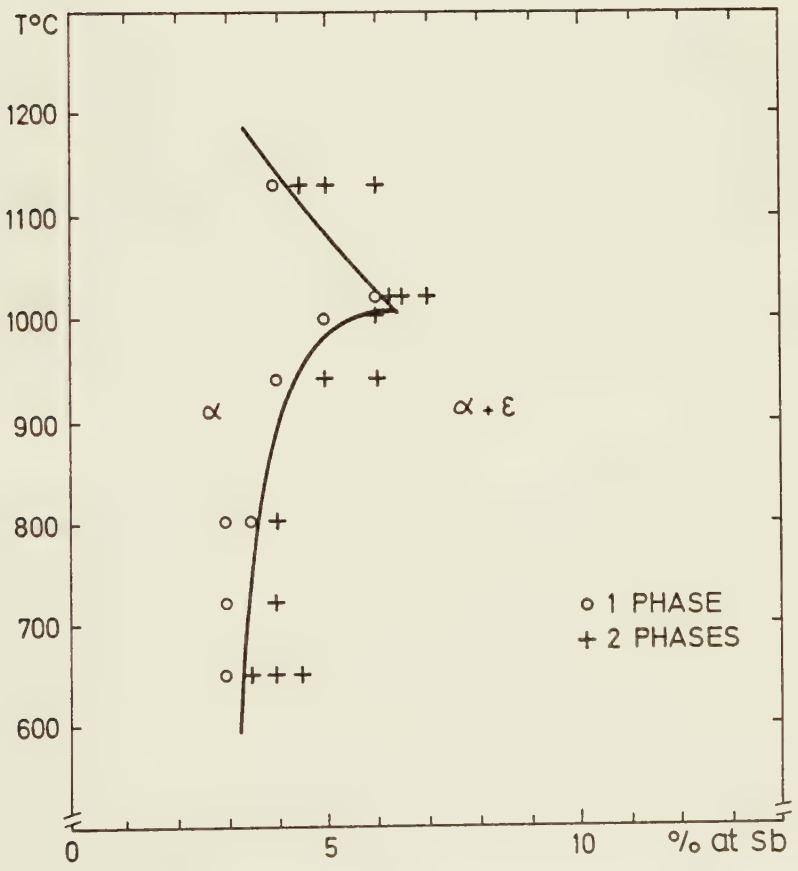


Fig.63 - Courbe de solubilité de l'antimoine dans le fer aux températures supérieures à 600°C.

radiocristallographique d'échantillons faiblement chargés en antimoine ; ces échantillons ont été maintenus pendant 15 jours aux différentes températures indiquées dans le Tableau XVI. Ils ont ensuite été soumis à une trempe à l'eau et étudiés en diffractométrie. Les teneurs limites pour lesquelles les systèmes des raies obtenues correspondent à la seule phase α sont indiquées dans ce même Tableau XVI ; la figure 63 représente la courbe limite de solubilité qui peut être déduite aux températures supérieures à 600°C.

Le diagramme proposé par cette étude est représenté sur la figure 64.

IV.8 - Conclusions partielles

Dans cette étude de l'évolution des mélanges (Fe + Sb) et du diagramme binaire correspondant, nous avons pu mettre en évidence les principaux faits suivants :

a) Les alliages Fe-Sb de faible teneur en antimoine (0 à 5 % pds) présentent un domaine de solution solide γ fermé ; la solubilité maximale de l'antimoine dans cette phase a été trouvée égale à 4,4 % pds. L'addition d'une faible quantité d'antimoine au fer, entraîne une inhibition du grossissement du grain γ , en raison de la diffusion de l'antimoine en phase solide dans le fer, ce qui permet une poursuite du frittage en phase γ à des températures supérieures à celles du point A_3 du fer.

b) Au cours d'un premier chauffage, les agglomérés (Fe + Sb) plus chargés en Sb (teneur $\leq$ 35 % pds) présentent d'abord - à température relativement basse ($\leq$ 500°C) - un ralentissement du frittage qui traduit le développement de l'effet Kirkendall-Smigelskas accompagant la diffusion de l'antimoine dans le fer ; ce ralentissement évolue vers un gonflement important en fonction du pourcentage croissant de Sb (jusqu'à 81 % pds). Ce phénomène de gonflement s'effectue en deux étapes pour les teneurs comprises entre 58 et 75 % pds. Le premier gonflement

TABLEAU XVI

T°C	Limite de solubilité	
	% at. Sb	% pds
650	3 - 3,5	6,31 - 7,32
720	3 - 4	6,31 - 8,3
800	3,5 - 4	7,32 - 8,3
940	4 - 5	8,3 - 10,3
1 005	5 - 6	10,3 - 12,21
1 020	6 - 6,5	12,21 - 13,16
1 130	4 - 4,5	8,3 - 9,31

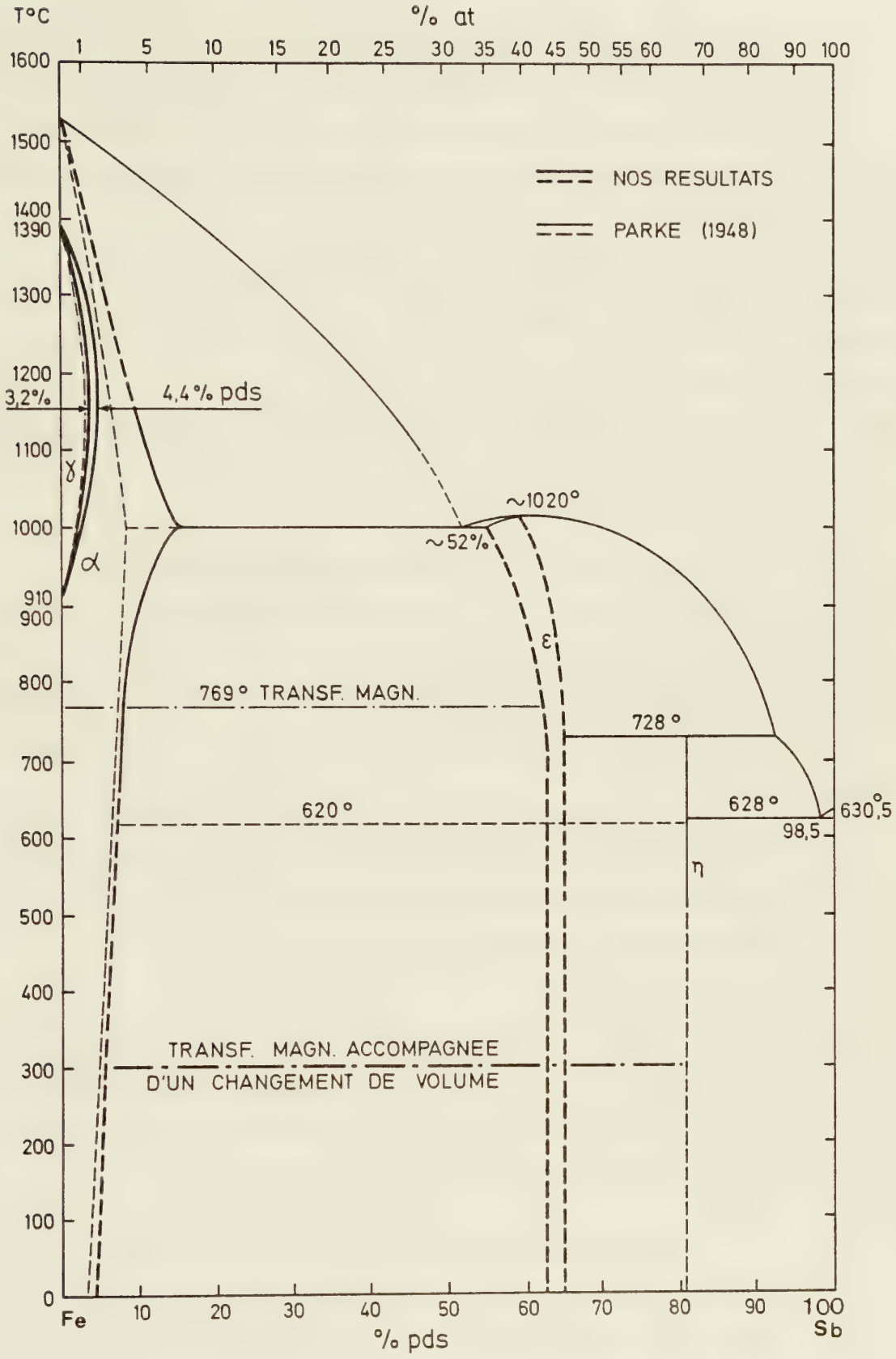


Fig.64 - Diagramme d'équilibre Fe-Sb proposé à la suite de cette étude.

a été relié à un fort effet Kirkendall accompagnant la formation du composé η . Le second observé à partir de 530°C traduit aussi une importante expansion due à un effet Kirkendall accompagnant cette fois la formation du composé ϵ . Le ralentissement observé entre les deux gonflements est la résultante des deux phénomènes précédents :

. retrait dû au frittage du composé η à partir de 510°C environ,

. gonflement accompagnant la formation du composé ϵ .

c) Par analyse à la microsonde de Castaing, les compositions des phases ϵ et η ont été trouvées très voisines de celles indiquées dans le diagramme d'équilibre proposé par HANSEN, soit :

ϵ : 64,9 % pds Sb (45,5 % at.)

η : 81,2 % pds Sb (66,5 % at.)

Ces compositions correspondent aux formules $Fe_{(1,16)}Sb$ pour le composé ϵ et $FeSb_2$ pour le composé η .

Nous avons recalculé par ordinateur les intensités relatives théoriques auxquelles doit conduire la phase ϵ et montré que le motif cristallin correspondant implique une composition traduite par la formule $Fe_{1,17}Sb$. Cette composition a été corroborée par analyse à la microsonde.

De même dans le cas de la phase η ou de l'antimoine pur, nous avons constaté qu'il existait des désaccords importants entre les valeurs des intensités expérimentalement observées et celles proposées dans les fiches ASTM / 145 , 152 / qui nous semblent donc devoir être corrigées.

d) Lors d'un premier chauffage à la vitesse de 300°C/h la formation des composés intermétalliques ϵ et η à des températures sensiblement plus basses (400°C) que celle du point de fusion de l'antimoine, indique une diffusion impor-

tante de l'antimoine dans le fer à l'état solide. Ce fait exclut la possibilité d'une étude du frittage du fer en présence de l'antimoine liquide aux températures supérieures à son point de fusion.

e) La limite de solubilité de la solution solide α d'antimoine dans le fer a été déterminée aux températures supérieures à 600°C. Par ailleurs, la solubilité maximale reste inférieure à 5 % pds d'antimoine à la température ambiante ; ce résultat est en accord avec celui de PREDEL / 154 /. La solubilité maximale de la phase α au niveau du palier eutectique a pu être estimée par analyse thermique différentielle ; elle se situe entre 10 et 13 % pds, soit entre 4,84 et 6,4 % at. d'antimoine.

f) L'étude par analyse dilatométrique et radiocristallographique de la phase ϵ a infirmé la transition $\epsilon' \rightleftarrows \epsilon$ signalée par FOURNIER / 141 / à 620°C. Ce résultat est en accord avec les conclusions de MAIER / 142 /. Une transformation qui se traduit par une dilatation importante à partir de 300°C a été mise en évidence. L'anomalie observée vers 620°C correspond seulement à une variation dans la loi d'évolution des paramètres a et c de la maille hexagonale (composé ε), tandis que celle observée vers 300°C pourrait correspondre à une évolution magnétique.

CONCLUSION

Ayant choisi de reconsidérer la nature des processus impliqués dans le frittage isotherme de la poudre de fer ex-carbonyle, de morphologie régulière et sphérique, et de les étudier par dilatométrie, nous nous sommes attachés en premier lieu à déterminer les principales causes d'erreur susceptibles d'affecter l'interprétation des résultats expérimentaux. En fait, il nous est apparu que l'incertitude majeure concernait la définition de l'origine la plus probable des courbes de retrait isotherme. Cela nous a incité à déterminer cette origine de façon rigoureuse en utilisant une méthode d'ajustement mathématique, traitée par ordinateur et basée sur un type d'équation similaire à celui prévu par certains modèle théoriques. Dans ce contexte, nous avons donc supposé que le retrait isotherme des agglomérés pouvait être valablement traduit par une relation du type :

$$\left(\frac{\Delta L}{L_o}\right)_t + \left(\frac{\Delta L}{L_o}\right)_o = K\,(t + t_o)^n$$

Nous avons déterminé systématiquement les coordonnées $\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_o$ et t_o de l'origine ainsi que les paramètres K et n.

L'étude a été effectuée en phase α du fer, dans le domaine des températures comprises entre 475 et 800° C. Les résultats qui en ont été déduits sont les suivants :

- La valeur de la correction t_o relative à l'origine des temps n'est pas négligeable, mais reste limitée à une durée de 15 minutes.
- La correction $(\frac{\Delta L}{L_o})_o$ concernant l'ordonnée à l'origine augmente avec la température croissante. Cette valeur n'est assimilable au retrait cumulé pendant le chauffage anisotherme que dans la mesure où le mécanisme contrôlant le premier stade du frittage n'est pas perturbé par un phénomène parasite.
- La valeur de l'exposant n n'est pas rigoureusement constante en fonction de la température ; cependant elle s'écarte peu d'une valeur moyenne égale à 0,256.
- Le paramètre K augmente régulièrement avec la température croissante jusqu'à 705° C, température à partir de laquelle le retrait total acquis par l'échantillon devient supérieur à 4 %, valeur pour laquelle les approximations considérées dans les modèles théoriques ne sont plus applicables.
- L'énergie d'activation du mécanisme contrôlant le premier stade du frittage a été trouvée égale à 30 Kcal/mole ; compte tenu de ce résultat ainsi que de la valeur déterminée par l'exposant n , nous avons conclu que le mécanisme mis en jeu était l'autodiffusion intergranulaire.
- Pour la température de 475° C, la valeur de l'exposant n est sensiblement plus élevée (n = 0,66) durant les premières heures de traitement.

Ce fait a été interprété comme résultant d'une réorganisation des granules constituant l'aggloméré pendant le chauffage anisotherme et le début du traitement isotherme. Pour mieux étudier ce phénomène, nous avons effectué des essais dilatométriques après mise en température quasi-instantanée des échantillons ; les courbes obtenues ont confirmé l'intervention d'un processus précédant le premier stade classique du frittage ou concomittant de ce stade. Son existence a été corroborée par d'autres essais visant à en préciser l'origine ; deux facteurs se sont révélés prépondérants dans la mise en évidence du processus :

- la morphologie des poudres considérées. En effet, les courbes dilatométriques enregistrées à partir d'agglomérés de cuivre ou de molybdène de morphologie quasi-

sphérique ont également montré l'existence du phénomène ; par contre, des essais similaires effectués à partir de poudres de fer Hoganäs ou de nickel ex-carbonyle - de géométrie très irrégulière - n'ont pas révélé de phénomène de ce type ;

- la valeur de la pression de mise en forme. De fait, l'accroissement significatif de la pression exercée lors de la mise en forme des agglomérés a pour conséquence de supprimer le phénomène.

Nous avons donc été amenés à supposer que le comportement observé était lié à un réarrangement des granules prétassés lors de la mise en forme. L'analyse plus détaillée a conduit à considérer le rôle possible des contraintes internes créées dans les zones de contact entre particules, ces contraintes ayant pour conséquence de favoriser des déplacements relatifs des granules de façon à rendre leur empilement plus dense.

Un modèle théorique rendant compte des courbes de retrait enregistrées a été conçu permettant de décrire ces courbes par une équation du type :

$$\left(\frac{\Delta L}{L}\right)_t = g(t) + \beta\, k\, t^n + k \int_0^t (t - t')^n \frac{d\, g(t')}{dt'}\, dt'$$

Dans cette relation $g(t)$ correspond au retrait dû uniquement au réarrangement des granules par suite d'une relaxation des contraintes engendrées lors de la compression ; le second terme correspond au retrait associé au frittage d'une fraction β des granules initialement déformés de façon plastique suivant une loi classique de frittage. Le troisième terme traduit le frittage de la fraction des granules qui s'est préalablemer réarrangé ; il s'exprime donc sous la forme d'un produit de convolution dans lequel t' correspond au temps nécessaire au réarrangement préalable des granules, à partir duqu le frittage des granules considérés commence.

Les courbes expérimentales ont pu être ajustées avec les courbes théoriques décrites par cette loi de façon très satisfaisante.

Les énergies d'activation correspondant aux phénomènes de réarrangement et de frittage ont été respectivement trouvées égales à 18 et 27 Kcal/mole.

Nous avons par ailleurs étudié le frittage en système polyphasé des mélanges pulvérulents fer-antimoine de façon à caractériser les phénomènes mis en jeu et de reconsidérer le diagramme d'équilibre, objet de controverses.

Les résultats suivants ont été dégagés :

- Une faible addition d'antimoine ($\leq$ 10 %) permet d'inhiber le grossissement du grain qui affecte classiquement les agglomérés de fer pur lors de la transformation.
- Lorsque la teneur en antimoine croît (20-80 % pds) un fort effet Kirkendall concomittant d'une importante porosité secondaire se manifeste lors de la formation des phases intermétalliques ϵ et η . Leurs compositions respectives ont été précisées par analyse à la microsonde de Castaing ; elles ont été trouvées égales à 64,9 % pds de Sb (phase voisine de Fe_7Sb_6) et 81,2 % pds Sb (phase η du type $FeSb_2$).
- La limite de la boucle γ a pu être fixée à 4,4 % pds Sb.
- La limite de solubilité de la solution solide α a été située entre 10 et 13 % pds Sb (la température du palier eutectique étant de 1 020°C).
- Une étude par diffractométrie à chaud sur des alliages correspondant au domaine d'existence de la phase ϵ , a permis d'infirmer l'hypothèse d'une transition $\epsilon' \rightleftarrows \epsilon$ devant s'opérer vers 620°C. En fait, nous avons montré que l'anomalie observée à cette température sur les courbes dilatométriques était seulement due à une variation anormale des paramètres a et c de la maille cristalline de la phase ϵ . Ces mêmes alliages sont par ailleurs le siège d'une autre évolution réversible se produisant vers 300°C, dont l'origine semble devoir être liée à une évolution magnétique.
- Les données cristallographiques de l'antimoine, ainsi que celles des phases ϵ et η ont dû être reconsidérées car les résultats expérimentaux observés étaient sensiblement éloignés de ceux antérieurement connus. A cette fin, un programme de calcul a été

mis au point ; il a permis d'une part de répertorier la suite exacte de tous les plans susceptibles de diffracter, d'autre part de ne retenir que ceux pour lesquels les intensités relatives sont notables, enfin d'éliminer certaines diffractions parasites prises à tort en compte précédemment.

En résumé, cette étude a permis d'approfondir la connaissance des phénomènes régissant le stade 1 du frittage isotherme de la poudre de fer ex-carbonyle par chauffage préalable à vitesse lente ou rapide. Dans le cas de la poudre considérée ce stade 1 est précédé d'un processus de réarrangement des granules ; un modèle susceptible de rendre compte d'un tel réarrangement et prévoyant le retrait qui lui est associé a été proposé ; les résultats expérimentaux confirment de façon satisfaisante le comportement attendu.

Il serait donc intéressant d'en vérifier ultérieurement la validité en l'appliquant à d'autres types d'agglomérés, dont nous avons par ailleurs montré que l'évolution dilatométrique est similaire à celle du fer ex-carbonyle.

BIBLIOGRAPHIE

1 - C.G. GOETZEL, J.B. RITTENHOUSE
Modern Developments in Powder Metallurgy, Tome 3.
Proceedings of the 1965, Int. Powd. Met. Conf., ed. H. Hausner,
Plenum Press, New York (1966).

2 - G.C. KUCZYNSKI
Metals Transactions, Feb., p. 169-178 (1949).

3 - H.F. FISCHMEISTER, R. ZAHN
Modern Developments in Powder Met., Vol. 2, ed. H. Hausner,
Plenum Press (1966).

4 - D.L. JOHNSON, I.B. CUTLER
J. Amer. Ceram. Soc., 46, 541 (1963).

5 - D.L. JOHNSON, T.M. CLARKE
Acta Met., 12, 1173 (1964).

6 - J.G. EARLY, F.V. LENEL, G.S. ANSELL
Trans. AIME, 230, 1641 (1964).

7 - G. CIZERON
Thèse Docteur-Ingénieur, Univ. Paris-Sud (1957).

8 - W.D. KINGERY, M. BERG
J. of Appl. Phys., 26, 10 (1955).

9 - R.L. COBLE
J. Am. Ceram. Soc., 41, 55 (1958).

10 - G. BOCKSTIEGEL
Dissertation Göttingen (1953).

11 - H. POLLANZ, F. THÜMMLER
Physics of Sintering, Vol. 3, n° 2, 85-107 (1971).

12 - F.V. LENEL, T. PECANHA
Powder Metal., 16, 32 (1973).

13 - J.L. DOREMIEUX, P. DUGLEUX, G. CIZERON
Silicates Industriels, 37, 125 (1972).

14 - P. RAMAKRISHNAN, R. LAKSHMINARASIMHAN
Int. J. of Powder Metal., 3, 2 (1967).

15 - N.C. KOTHARI, J. WARING
Powder Met., Vol. 7, n° 13, 13-33 (1964).

16 - G. CIZERON
Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud (1967).

17 - C. SERVANT
Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris-Sud (1966).

18 - J.P. GIRET
Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris-Sud (1974).

19 - J. SENEVAT
Thèse Docteur-Ingénieur, Univ. Paris-Sud (1974).

20 - L. KRISHNA, J.L. GAINDHAR
I.E. (I) Journal M.M., Vol. 52, Nov, 13-15 (1971).

21 - V.V. CHISTYAKOV, A.A. ZHUKOV
Russian Castings Production, 427 (1967).

22 - M.A. KRISHTAL, E.G. TITENSKII, S.S. GURIN
Metallovedenie i Thermicheskaya Obrabotka Metallov, n° 2, 65, Fev. (1969).

23 - FERODO
Communication privée.

24 - M. HANSEN, K. ANDERKO
Constitution of binary alloys.
Mc Graw Hill, New York (1958).

25 - R.M. PARKE
Metals Hanbook Am. Soc. Metals.
Metals Park Ohio (1948).

26 - R. COLADAS
Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris-Sud (1969).

27 - G. CIZERON
Mem. Sci. Rev. Met., 60, 195 (1963).

28 - Handbook of Chemistry and Physics 45th, ed. R.C. Weast.
The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, p. 2-8.

29 - G. CIZERON
Mesure, 33, n° 8-9, 85 (1968).

30 - International Tables for X-Ray Crystallography.
Kynoch Press, Birmingham (1967).

31 - L. GUICHET, R. DELMAS, J.J. TRILLAT
C.R. Acad. Sci., Paris, 262, 968-973 (1966).

32 - G. CIZERON
Communication privée.

33 - A. PORTEVIN
Rev. Met., 8, 312 (1911).

34 - Principles of Metallography, Williams et Homerag.
Mc Graw Hill (1948).

35 - J.L. BRACKPOOL
Modern Developments in Powder Metallurgy Proceedings of the 1970.
Int. Powd. Met. Conf., ed. H. Hausner.

36 - C.L. HUFFINE
J. Appl. Chem. London, 4, 641 (1954).

37 - P.J. JAMES
Powder Met. Int., 4, 4, 193 (1972).

38 - H. HAUSNER
Int. J. Powder Met., 3, 4, 7 (1970).

39 - D.B. LEISER, D.J. WHITTEMORE Jr.
Ceram. Bull., 49, 714 (1970).

40 - K. KONOPICKY
Industr. Ceram., 58, 901 (1965).

41 - W.D. JONES
Fundamental Principles of Powder Mettallurgy, 399, 417.
E. Arnold Publishers (1960).

42 - M.F. ASHBY
Acta Met., 22, 275-289, Mars (1974).

43 - A. KEIL
Z. Metallk., 44 (7), 292-294 (1953).

44 - R.I. GARBER, S.S. DYACHENKO
Zhur. Tekh. Fiz., 22, 7, 1097-1133 (1952).

45 - R. BULLOUGH, F.O. JONES
Powder Met., n° 3, 80-85 (1959).

46 - K.E. EASTERLING, A.R. THOLEN
Physics of Sintering, Vol. 5, 2/2, 3-11 (1973).

47 - G.C. KUCZYNSKI
Conférence Saclay, Juin (1960).

48 - R.L. EADIE, D.S. WILKINSON, G.C. WEATHERLY
Acta Met., 22, 1185-1195, Octobre (1974).

49 - R.L. COBLE
J. of Appl. Phys., 32, 5, 787-799 (1961).

50 - F.N. RHINES
Trans. AIME, 166, p. 474 (1946).

51 - B. Ya. PINES
Soviet Journal of Technical Physics, 16, 6, p. 37 (1946).

52 - A.J. SHALER
J. Metals, 1, 11, 796-804 (1949).

53 - J.K. MACKENZIE, R. SHUTTLEWORTH
Proc. Roy. Soc., B, 62, 12, 833-852 (1949).

54 - Ya.I. FRENKEL
J. Phys. U.S.S.R., 9, p. 385 (1945).

55 - G.C. KUCZYNSKI
J. Appl. Phys., 21, p. 1339 (1950).

56 - G.C. KUCZYNSKI
Acta Met., 4, p. 58 (1956).

57 - G.C. KUCZYNSKI
Symposium Int. Powd. Met. Interscience N.Y. (1961).

58 - N. CABRERA
Trans. Amer. Inst. Min. (Metal) Eng., 188, p. 667 (1950).

59 - C. HERRING
J. Appl. Phys., 21, p. 301 (1950).

60 - B.H. ALEXANDER, R.W. BALUFFI
J. Metals, 2, p. 1219 (1950).

61 - P. SCHWED
Trans. Amer. Inst. Min. (Metal) Eng., 191, p. 245 (1951).

62 - W.D. KINGERY, M.B. BERG
J. Appl. Phys., 26, p. 1205 (1955).

63 - R.L. COBLE
J. Am. Ceram. Soc., 41, p. 55 (1958).

64 - D.L. JOHNSON, I.B. CUTLER
J. Am. Ceram. Soc., Vol. 46, n° 11, 541-550 (1963).

65 - D.L. JOHNSON, T.M. CLARKE
Acta Met., 12, 1173 (1964).

66 - D.L. JOHNSON
J. of Appl. Phys., Vol. 40, n° 1 (1969).

67 - G. CIZERON
L'Industrie Céramique, n° 611, 713-729, Octobre (1968).

68 - J.G.R. ROCKLAND
Acta Met., Vol. 15, 277-286, Février (1967).

69 - Y. ADDA, J. PHILIBERT
La Diffusion dans les Métaux, Tome II.
P.U.F. - 108 Boulevard St-Germain - Paris (1966).

70 - G.C. KUCZYNSKI
Trans. Amer. Inst. Min. (Metal) Eng., 185, 169 (1949).

71 - N.G. KOTHARI
Riso Report n° 89, Juillet (1964).

72 - C.A. ELYARD
Powder Met., 12, 50 (1963).

73 - F.V. LENEL
Physics of Sintering, vol. 4, n° 1, 1-20 (1972).

74 - J.E. SHEEHAN, F.V. LENEL, G.S. ANSELL
Phys. of Sintering, Vol. 5, n° 2/2, 15-22 (1973).

75 - C.S. MORGAN, C.J. Mc HARGUE
Physics of Sintering, vol. 2, n° 2, 55-70 (1970).

76 - J.E. SHEENAN, F.V. LENEL, G.S. ANSELL
Scripta Met., vol. 7, 809-814 (1973).

77 - K.E. EASTERLING
Physics of Sintering, vol. 4, n° 2, 75-86 (1972).

78 - G.H. GESSINGER
Physics of Sintering, vol. 2, n° 1, 19-32 (1970).

79 - G.H. GESSINGER, F.V. LENEL, G.S. ANSELL
Trans. ASM, vol. 61, 598-604 (1968).

80 - P.C. ELOFF, F.V. LENEL
Sintering and Related Phenomena.
Congrès Notre-Dame. ed. Kuczynski (1970).

81 - H.E. EXNER, G. PETZOW, P. WELLNER
Mater. Sc. Research, vol. 6.
Sintering and Related Phenomena, 351-362.
ed. Kuczynski, Plenum Press (1973).

82 - C. HERRING
Structure and Properties of Solid Surfaces.
Ed. R. Gomer , P. Smith, Univ. of Chicago Press (1953).

83 - L.K. BARRETT, C.S. YUST
Trans. AIME, 239, 1172 (1967).

84 - KAZUYOSHI Nii
Z. Metallk., 61, 12, 935-941 (1970).

85 - D.L. JOHNSON
Mater. Sc. Research, vol. 6, Sintering and Related Phenomena.
Ed. Kuczynski Plenum Press, 363-368 (1973).

86 - F. BEHAR, C. SERVANT, G. CIZERON
Scripta Met., 1331-1334, Nov. (1974).

87 - P. KUMAR , D.L. JOHNSON
J. of Amer. Ceram. Soc., vol. 57, n° 2, 62-68 (1974).

88 - D.L. JOHNSON
J. of Amer. Ceram. Soc., 52, 562 (1969).

89 - G.A. GEACH, F.O. JONES
Research, 2, 493-494 (1949).

90 - B.H. ALEXANDER, R.W. BALUFFI
Acta Met., 5 (11), 666-677 (1957).

91 - P. DUWEZ
Trans. AIME, vol. 185, p. 96 (1949).

92 - G. BOCKSTIEGEL, G. MASING, G. ZAPF
Appl. Sc. Res., A, vol. 4, 284 (1954).

93 - G. CIZERON, P. LACOMBE
Rev. Metall., Mem., vol. 52, p. 771 (1955).

94 - H.D. DIETZE
Tech. Mitteilungen Krupp, vol. 17, p. 103 (1959).

95 - G. BOCKSTIEGEL
J. Metals, 8 (5), 580-585 (1956).

96 - B.Ya. PINES
Upseck Fiz. Nauk, 52, 51 (1954).
A.E.C. TR 5563 (1963).

97 - H.F. FISCHMEISTER, R. ZAHN
Modern Rev. in Powd. Met., vol. 2, ed. Hausner Plenum Press (1966).

98 - J.J. BACMANN
Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud (1969).

99 - J.E. DORN
Creep and Recovery, 255-283. Ed. R. Maddin.
Am. Soc. for Metals, Cleveland, Ohio (1957).

100 - C. SERVANT
Thèse d'Etat, Univ. Paris-Sud (1972).

101 - RUNNING
Formules Empiriques. Trad. A. Sallin. Ed. Gibert.

102 - J. de LACOMBE
Revue de Métallurgie, 36, 178 (1939).

103 - C. CRUSSARD, B. JAOUL
Revue de Metal., 47, 589 (1950).

104 - Monographies sur les métaux de haute pureté, p. 268.
Ed. Masson (1972).

105 - J.J. BACMANN, G. CIZERON
J. of Int. Powd. Met., 5, 39 (1969).

106 - P.V. HOBBS, J.B. MASON
Phil. Mag., 9, 181 (1964).

107 - J.G.R. ROCKLAND
Z. Metallk., 58, 476 et 564 (1967).

108 - F.A. NICHOLS, W.W. MULLINS
J. Appl. Phys., 36, 1826 (1965).

109 - C. BIRCHENALL, R. MEHL
J. Appl. Phys., 19, 217 (1948).

110 - C. BIRCHENALL, R. MEHL
J. Metals, 188, 144 (1950).

111 - F.S. BUFFINGTON, L.D. BAKALAR, M. COHEN
The Physics of Powder Metallurgy, 99. Ed. W.E. Kingston (1951).

112 - D.G. COLE, P. FELTHAM, E. GILLAM
Proc. Phys. Soc., 67, série B, 131 (1954).

113 - G. CIZERON, P. LACOMBE
C.R. Ac. Sc., 240, 427 (1955).

114 - F. BEHAR, C. SERVANT, G. CIZERON
Int. Journal of Powder Met., 117-127, vol. 11, n° 2, Avril (1975).

115 - P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, G. CIZERON, P. LACOMBE
C.R. Ac. Sc., Paris, 254, 99 (1962).

116 - D.W. JAMES, G.M. LEAK
Phil. Mag., 12, 491 (1965).

117 - C. LEYMONIE, P. LACOMBE, C. LIBANATI
C.R. Ac. Sc., 246, 2614 (1958).

118 - C. LEYMONIE, P. LACOMBE
C.R. Ac. Sc., 240, 427 (1955).

119 - C. LEYMONIE, P. LACOMBE
Rev. Met., 56, 74 (1959).

120 - C. LEYMONIE, Y. ADDA, A. KIRIANENKO, P. LACOMBE
C.R. Ac. Sc., Paris, 248, 1512 (1959).

121 - R.T. DEHOFF, R.A. RUMMEL, F.N. RHINES, A.H. LONG
Powder Met., ed. Leszynski. Intersc. Publishers, New York (1961).

122 - K. HAJMRLE, R. ANGERS
Met. Trans. vol. 5, n° 4, 817-822 (1974).

123 - H. HERZ
Gesammelte Werke, vol. 1 (1895).

124 - S. TIMOSHENKO
Théorie de l'Elasticité, p. 368 (1948).

125 - F.P. BOWDEN, D. TABOR
Friction and Lubrification of Solids, tome 1, 11-13.
Clarendon Press, Oxford (1968).

126 - H. HENCKY
Z. Angew. Math. Mech., 3, 241 (1923).

127 - A.J. ISHLINSKY
J. Appl. Math. Mech. (U.S.S.R.), 8, 233 (1944).
Traduction anglaise "Ministry of Supply, A.R.D.".
Traductions de Recherche Théoriques, n° 2/47.

128 - S. TIMOSHENKO
Résistance des Matériaux, tome 2, p. 321 (1949).

129 - F. BEHAR, C. SERVANT, G. CIZERON, W. BRANDT
A paraître.

130 - C. CRUSSARD
Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Paris (1963).

131 - A. WESTGREN, J. PHRAGMEN
J. Iron Steel Ing., 103, p. 303 (1921).

132 - Z.S. BASINSKI, W. HOME ROTHERY, A.L. SUTTON
Proc. Roy. Soc., 219 A, 459 (1955).

133 - J. BENARD
L'oxydation des Métaux, Tome II, p. 22-23 (1964).

134 - P. BARBERI
Brevet CEA n° E.N. 7019831 France (1970).

135 - P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER, P. LACOMBE
Mem. Sc. Rev. Met., 60, 68 (1963).

136 - M. HILLERT, T. WADA, H. WADA
J. Iron Steel Inst., 205, 539 (1967).

137 - W.D. JONES
J. Iron Steel Inst., 2, 429 (1934).

138 - WEVER
Arch. für das Eisenhüttenwesen, vol. 2, p. 739 (1928-1929).

139 - C.D. CHOMSKI
Thèse 3ème Cycle, Univ. Paris-Sud (1967).

140 - F. BEHAR, C. SERVANT, G. CIZERON
J. of the Less Common Metals, 30, 259-278 (1973).

141 - P. FOURNIER
Rev. Chim. Ind. Paris, 44, 195 (1935).

142 - J. MAIER, E. WACHSTEL
Zeitch für das Metallk., 63, 7, 411-418 (1972).

143 - A. GUINIER
Théorie et Technique de la Radiocristallographie.
Ed. Dunod (1964).

144 - SWANSON, FUYAT
NBS Circular, 539, vol. III (1953) (Fiche ASTM).

145 - G.A. HARCOURT
Tables for the identification of ore minerals by X-ray powder patterns.
Am. Mineralogist., 27, 63-113 (1942).

146 - J.E. DORN, G. GLOCKLER
J. Phys. Chem., 41, 499-506 (1937).

147 - P. PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale, tome 20, p. 39.
Ed. Masson et Cie (1962).

148 - T. YASHIRO, Y. YAMAGUCHI, S. TOMIYOSHI, N. KAZAMA, H. WATANABE
J. of the Phys. Soc. of Japan, vol. 34, n° 1, Janvier (1973).

149 - D.E. GRAY (Editeur)
Amer. Inst. of Physics Handbook, New York (1957).

150 - H. SCHMID
Cobalt, 7, 26 (1960).

151 - T. ROSENQUIST
Acta Met., vol. 1, 761-763 (1953).

152 - G. HÄGG
Nova Acta Regie.
Soc. Sci. Upsaliensis, Ser. IV, 7, 1, 87 (1929).

153 - G. LEFEVRE, M. ULRICH, F. BEHAR, C. SERVANT, G. CIZERON
(à paraître).

154 - B. PREDEL, M. PREDEL
Archiv. für das Eisenhuttenw., 42, 5, 365-375 (1971).

ANNEXE I

METHODE MATHEMATIQUE D'AJUSTEMENT ADAPTEE A L'EQUATION :

$$y = kt^n$$

On désigne par At_i la valeur de la variation dimensionnelle mesurée expérimentalement.

a) Si $f(t_i, y_o, t_o, k, n) - At_i \leq r_i$

r_i étant la précision de la mesure expérimentale l'ajustement est bon.

b) Sinon on donne à y_o, t_o, k et n les accroissements $\delta y_{o'}$, $\delta t_o'$, δk, δn.

On calcule alors :

$$f(t_i, y_o + \delta y_o', t_o + \delta t_o', k + \delta k, n + \delta n) - f(t_i, y_o', t'_o, k, n)$$

par un développement de Taylor

$$= \delta y_o' \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial t_o'}$$

$$+ \delta k \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial n} + \ldots +$$

Nous avons limité ce développement à l'ordre 1.

On a donc :

$$\partial_f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial y_o'} = - 1$$

$$\partial_f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial t_o'} = n k (t + t_o')^{n-1}$$

$$\partial f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial k} = (t + t_o)^n$$

$$\partial f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial n} = K (t + t_o)^n \operatorname{Tog} (t + t_o')$$

Calcul de $\delta y_o'$, $\delta t_o'$, δk, δn

On pose :

$$f (t_i , y_o + \delta y_o' , t_o + \delta t_o' , k + \delta k , n + \delta n) - A t_i = R_i$$

On minimise cette expression en choisissant une norme Euclidienne :

$$\sqrt{\sum_{i=1}^{i=n} R_i^2} \quad , \quad \text{on pose} \quad \sum_{i=1}^{i=n} R_i^2 = \epsilon^2$$

Il faut donc que

$$\frac{\partial (\epsilon^2)}{\partial (\delta y_o')} = \frac{\partial (\epsilon^2)}{\partial (\delta t_o')} = \frac{\partial (\epsilon^2)}{\partial (\delta k)} = \frac{\partial (\epsilon^2)}{\partial (\delta n)} = 0$$

Comme $\sum_{i=1}^{i=n} R_i^2 = \epsilon^2$, il faut que :

$$\sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta y_o')} = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta t_o')} = \sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta k)}$$

$$= \sum_{i=1}^{i=n} R_i \frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta n)} = 0$$

Or

$$R_i = f(t_i, y_o + \delta y_o', t_o + \delta t_o', k + \delta k, n + \delta n) - At_i$$

$$R_i = f(t_i, y_o', t'_o, k, n) + \delta y_o' \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial y_o'}$$

$$+ \delta t_o' \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial k}$$

$$+ \delta n \frac{\partial f(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial n} - At_i$$

d'où

$$\frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta y_o')} = \partial_f \frac{(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial y_o'}$$

$$\frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta t_o')} = \partial_f \frac{(t_i, y_o', t_o', k, n)}{\partial t_o'}$$

$$\frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta k)} = \partial_f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial k}$$

$$\frac{\partial (R_i)}{\partial (\delta n)} = \partial_f \frac{(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial n}$$

et

$$\sum_{i=1}^{i=n} \Bigg[f(t_i , y_o' , t_o' , k , n) + \delta y_o' \frac{\partial f(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial y_o'}$$

$$+ \delta t_o' \frac{\partial f(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial k}$$

$$+ \delta n \frac{\partial f(t_i , y_o' , t_o' , k , n)}{\partial n} - At_i \Bigg] \frac{\partial R_i}{\partial (\delta y_o')} = 0$$

Soit

$$\sum_{i=1}^{i=n} \Bigg[f(t_i , y_o' , t_o' , k , n) + \delta y_o' \frac{\partial f}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f}{\partial k}$$

$$+ \delta n \frac{\partial f}{\partial n} - At_i \Bigg] \frac{\partial f}{\partial y_o'} = 0$$

Le système à résoudre est donc constitué de 4 équations à 4 inconnues.

Comme nous avions posé $f(t_i , y_o , t_o , k , n) - At_i = r_i$ on obtient donc :

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta y_o' \frac{\partial f}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f}{\partial n} \right] \frac{\partial f}{\partial y_o'} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta y_o' \frac{\partial f}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f}{\partial n} \right] \frac{\partial f}{\partial t_o'} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta y_o' \frac{\partial f}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f}{\partial n} \right] \frac{\partial f}{\partial k} = 0$$

$$\sum_{i=1}^{i=n} \left[r_i + \delta y_o' \frac{\partial f}{\partial y_o'} + \delta t_o' \frac{\partial f}{\partial t_o'} + \delta k \frac{\partial f}{\partial k} + \delta n \frac{\partial f}{\partial n} \right] \frac{\partial f}{\partial n} = 0$$

Soit

$$\begin{pmatrix} \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right)^2 & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right) \\ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right)^2 & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right) \\ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)^2 & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial k}\right) \\ \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial y_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial t_o'}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial k}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial n}\right) & \sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{\partial f}{\partial n}\right)^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta y_o' \\ \delta t_o' \\ \delta k \\ \delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial y_o'} \\ -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial t_o'} \\ -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial k} \\ -\sum_{i=1}^{i=n} r_i \frac{\partial f}{\partial n} \end{pmatrix}$$

On calcule $\delta y_o'$, $\delta t_o'$, δk , δn par la méthode de CRAMER.

Pour simplifier on pose :

$$\begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta y_o' \\ \delta t_o' \\ \delta k \\ \delta n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_{15} \\ F_{25} \\ F_{35} \\ F_{45} \end{pmatrix}$$

Le déterminant G est égal à :

$$F_{11}\begin{bmatrix} F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix} - F_{12}\begin{bmatrix} F_{21} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{43} & F_{44} \end{bmatrix} + F_{13}\begin{bmatrix} F_{21} & F_{22} & F_{24} \\ F_{31} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{44} \end{bmatrix} - F_{14}\begin{bmatrix} F_{21} & F_{22} & F \\ F_{31} & F_{32} & F \\ F_{41} & F_{42} & F \end{bmatrix}$$

Soit G égal :

$$F_{11}\left[F_{22}(F_{33}\,F_{44} - F_{34}\,F_{43}) - F_{23}(F_{32}\,F_{44} - F_{34}\,F_{42}) + F_{24}(F_{32}\,F_{43} - F_{33}\,F_{42})\right]$$

$$-F_{12}\left[F_{21}(F_{33}\,F_{44} - F_{34}\,F_{43}) - F_{23}(F_{31}\,F_{44} - F_{34}\,F_{41}) + F_{24}(F_{31}\,F_{43} - F_{33}\,F_{41})\right]$$

$$+F_{13}\left[F_{21}(F_{33}\,F_{44} - F_{34}\,F_{42}) - F_{22}(F_{31}\,F_{44} - F_{34}\,F_{41}) + F_{22}(F_{31}\,F_{42} + F_{33}\,F_{41})\right]$$

$$-F_{14}\left[F_{21}(F_{32}\,F_{43} - F_{33}\,F_{42}) - F_{22}(F_{31}\,F_{43} - F_{33}\,F_{41}) + F_{23}(F_{31}\,F_{42} - F_{32}\,F_{41})\right]$$

Les déterminants D(1), D(2), D(3), D(4) sont respectivement égaux à :

$$D(1) = \begin{vmatrix} F_{15} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{25} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{35} & F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{45} & F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} \quad D(2) = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{15} & F_{13} & F_{14} \\ F_{21} & F_{25} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{35} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{45} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} \quad D(3) = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{15} & F_{14} \\ F_{21} & F_{22} & F_{25} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{35} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{45} & F_{44} \end{vmatrix} \quad D(4) = \begin{vmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} \\ F_{21} & F_{22} & F_{23} \\ F_{31} & F_{32} & F_{33} \\ F_{41} & F_{42} & F_{43} \end{vmatrix}$$

Soit

$$= F_{15} \begin{vmatrix} F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ F_{32} & F_{33} & F_{34} \\ F_{42} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{12} \begin{vmatrix} F_{25} & F_{23} & F_{24} \\ F_{35} & F_{33} & F_{34} \\ F_{45} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} + F_{13} \begin{vmatrix} F_{25} & F_{22} & F_{24} \\ F_{35} & F_{32} & F_{34} \\ F_{45} & F_{42} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{14} \begin{vmatrix} F_{25} & F_{22} & F_{23} \\ F_{35} & F_{32} & F_{33} \\ F_{45} & F_{42} & F_{43} \end{vmatrix}$$

$$= F_{11} \begin{vmatrix} F_{25} & F_{23} & F_{24} \\ F_{35} & F_{33} & F_{34} \\ F_{45} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{15} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{23} & F_{24} \\ F_{31} & F_{33} & F_{34} \\ F_{41} & F_{43} & F_{44} \end{vmatrix} + F_{13} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{25} & F_{24} \\ F_{31} & F_{35} & F_{34} \\ F_{41} & F_{45} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{14} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{25} & F_{23} \\ F_{31} & F_{35} & F_{33} \\ F_{41} & F_{45} & F_{43} \end{vmatrix}$$

$$= F_{11} \begin{vmatrix} F_{22} & F_{25} & F_{24} \\ F_{32} & F_{35} & F_{34} \\ F_{42} & F_{45} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{12} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{25} & F_{24} \\ F_{31} & F_{35} & F_{34} \\ F_{41} & F_{45} & F_{44} \end{vmatrix} + F_{15} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{22} & F_{24} \\ F_{31} & F_{32} & F_{34} \\ F_{41} & F_{42} & F_{44} \end{vmatrix} - F_{14} \begin{vmatrix} F_{21} & F_{22} & F_{25} \\ F_{31} & F_{32} & F_{35} \\ F_{41} & F_{42} & F_{45} \end{vmatrix}$$

$$) = F_{11}\begin{bmatrix} F_{22}\,F_{23}\,F_{25} \\ F_{32}\,F_{33}\,F_{35} \\ F_{42}\,F_{43}\,F_{45} \end{bmatrix} \quad -F_{12}\begin{bmatrix} F_{21}\,F_{23}\,F_{25} \\ F_{31}\,F_{33}\,F_{35} \\ F_{41}\,F_{43}\,F_{45} \end{bmatrix} \quad +F_{13}\begin{bmatrix} F_{21}\,F_{22}\,F_{25} \\ F_{31}\,F_{32}\,F_{35} \\ F_{41}\,F_{42}\,F_{45} \end{bmatrix} \quad -F_{15}\begin{bmatrix} F_{21}\,F_{22}\,F \\ F_{31}\,F_{32}\,F \\ F_{41}\,F_{42}\,F \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned} D(1) = \; & F_{15}\left[F_{22}(F_{33}F_{44} - F_{34}F_{43}) - F_{23}(F_{32}F_{44} - F_{34}F_{42}) + F_{24}(F_{32}F_{43} - F_{33}F_{42})\right] \\ & -F_{12}\left[F_{25}(F_{33}F_{44} - F_{34}F_{43}) - F_{23}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) + F_{24}(F_{35}F_{43} - F_{33}F_{45})\right] \\ & +F_{13}\left[F_{25}(F_{32}F_{44} - F_{34}F_{42}) - F_{22}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) + F_{24}(F_{35}F_{42} - F_{32}F_{45})\right] \\ & -F_{14}\left[F_{25}(F_{32}F_{43} - F_{33}F_{42}) - F_{22}(F_{35}F_{43} - F_{33}F_{45}) + F_{23}(F_{35}F_{42} - F_{32}F_{45})\right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D(2) = \; & F_{11}\left[F_{25}(F_{33}F_{44} - F_{34}F_{43}) - F_{23}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) + F_{24}(F_{35}F_{43} - F_{33}F_{45})\right] \\ & -F_{15}\left[F_{21}(F_{33}F_{44} - F_{34}F_{43}) - F_{23}(F_{31}F_{44} - F_{34}F_{41}) + F_{24}(F_{31}F_{43} - F_{33}F_{41})\right] \\ & +F_{13}\left[F_{21}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) - F_{25}(F_{31}F_{44} - F_{34}F_{41}) + F_{24}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41})\right] \\ & -F_{14}\left[F_{21}(F_{35}F_{43} - F_{33}F_{45}) - F_{25}(F_{31}F_{43} - F_{33}F_{41}) + F_{23}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41})\right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} D(3) = \; & F_{11}\left[F_{22}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) - F_{25}(F_{32}F_{44} - F_{34}F_{42}) + F_{24}(F_{32}F_{45} - F_{35}F_{42})\right] \\ & -F_{12}\left[F_{21}(F_{35}F_{44} - F_{34}F_{45}) - F_{25}(F_{31}F_{44} - F_{34}F_{41}) + F_{24}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41})\right] \\ & +F_{15}\left[F_{21}(F_{32}F_{44} - F_{34}F_{42}) - F_{22}(F_{31}F_{44} - F_{34}F_{41}) + F_{24}(F_{31}F_{42} - F_{32}F_{41})\right] \\ & -F_{14}\left[F_{21}(F_{32}F_{45} - F_{35}F_{42}) - F_{22}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41}) + F_{25}(F_{31}F_{42} - F_{32}F_{41})\right] \end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
D(4) = \quad & F_{11}\ F_{22}(F_{33}F_{45} - F_{35}F_{43}) - F_{23}(F_{32}F_{45} - F_{35}F_{42}) + F_{25}(F_{32}F_{43} - F_{33}F_{42}) \\
& -F_{12}\ F_{21}(F_{33}F_{43} - F_{35}F_{43}) - F_{23}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41}) + F_{25}(F_{31}F_{43} - F_{33}F_{41}) \\
& +F_{13}\ F_{21}(F_{32}F_{45} - F_{35}F_{42}) - F_{22}(F_{31}F_{45} - F_{35}F_{41}) + F_{25}(F_{31}F_{42} - F_{32}F_{41}) \\
& -F_{15}\ F_{21}(F_{32}F_{43} - F_{33}F_{42}) - F_{22}(F_{31}F_{43} - F_{33}F_{41}) + F_{23}(F_{31}F_{42} - F_{32}F_{41})
\end{aligned}
$$

et

$$
\delta y_o' = \frac{D(1)}{G} \qquad \delta t_o' = \frac{D(2)}{G} \qquad \delta k = \frac{D(3)}{G} \qquad \delta n = \frac{D(4)}{G}
$$

ANNEXE II

```
DIMENSION A(12),T(12),Y(12),R(12),F(4,5),DE(4),D(4),YBT(12),YCT(12
),YKT(12),YNT(12),L(12)
REAL K*4,N*4,L*4
CALL RPSLID
CALL RPSLDE (EPS,K,N,B,C)
DO 20 I=1,12
CALL RPSLDE (A(I))
CALL RPSLDE (T(I))
CONTINUE
DO 12 I=1,12
L(I)=T(I)+C
WRITE (6,34) L(I)
FORMAT (1H ,(F19.4))
CONTINUE
WMIN=L(1)
DO 37 I=1,12
IF (L(I).LT.WMIN) WMIN=L(I)
CONTINUE
WRITE (6,34) WMIN
IF (WMIN) 30,30,31
C=C+0.05
GO TO 14
DO 33 I=1,12
Y(I)=K*(L(I))**N-B
R(I)=Y(I)-A(I)
WRITE (6,34) R(I)
CONTINUE
WMAX=ABS(R(1))
DO 50 I=1,12
IF (ABS(R(I)).GT.WMAX) WMAX=ABS(R(I))
CONTINUE
WRITE (6,34) WMAX
IF (WMAX-EPS) 13,80,80
DO 1 I=1,4
DO 1 J=1,5
F(I,J)=0.
CONTINUE
DO 100 I=1,12
YBT(I)=-1.
YCT(I)=N*K*(L(I))**(N-1)
YKT(I)=(L(I))**N
YNT(I)=K*(L(I))**N*ALOG(L(I))
F(1,1)=F(1,1)+YBT(I)**2
F(2,1)=F(2,1)+YBT(I)*YCT(I)
F(3,1)=F(3,1)+YBT(I)*YKT(I)
F(4,1)=F(4,1)+YBT(I)*YNT(I)
F(2,2)=F(2,2)+YCT(I)**2
F(3,2)=F(3,2)+YCT(I)*YKT(I)
F(3,3)=F(3,3)+YKT(I)**2
F(2,4)=F(2,4)+YNT(I)*YCT(I)
F(3,4)=F(3,4)+YNT(I)*YKT(I)
F(4,4)=F(4,4)+YNT(I)**2
F(1,5)=F(1,5)-R(I)*YBT(I)
F(2,5)=F(2,5)-R(I)*YCT(I)
F(3,5)=F(3,5)-R(I)*YKT(I)
F(4,5)=F(4,5)-R(I)*YNT(I)
WRITE (6,41) YBT(I),YCT(I),YNT(I),YKT(I)
FORMAT (4(7X,F24.4))
CONTINUE
F(1,2)=F(2,1)
F(1,3)=F(3,1)
```

```
(1,4)=F(4,1)
(2,3)=F(3,2)
(4,2)=F(2,4)
(4,3)=F(3,4)
RITE (6,41) ((F(I,J),I=1,4),J=1,5)
=F(1,1)*(F(2,2)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,2)*F(4,
)-F(3,4)*F(4,2))+F(2,4)*(F(3,2)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,2)))-F(1,2)*(F(
,1)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)*F(
,1))+F(2,4)*(F(3,1)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,1)))+F(1,3)*(F(2,1)*(F(3,2)
F(4,4)-F(3,4)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,1))+F(2,4)
(F(3,1)*F(4,2)-F(3,2)*F(4,1)))-F(1,4)*(F(2,1)*(F(3,2)*F(4,3)-F(3,
)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,1))+F(2,3)*(F(3,1)*F(4
2)-F(3,2)*F(4,1)))
(1)=F(1,5)*(F(2,2)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,2)*F
4,4)-F(3,4)*F(4,2))+F(2,4)*(F(3,2)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,2)))-F(1,2)*
F(2,5)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,5)*F(4,4)-F(3,4)
F(4,5))+F(2,4)*(F(3,5)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,5)))+F(1,3)*(F(2,5)*(F(3
2)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,5)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,5))+F(2
4)*(F(3,5)*F(4,2)-F(3,2)*F(4,5)))-F(1,4)*(F(2,5)*(F(3,2)*F(4,3)-F
3,3)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,5)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,5))+F(2,3)*(F(3,5)*
(4,2)-F(3,2)*F(4,5)))
(2)=F(1,1)*(F(2,5)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,5)*F
4,4)-F(3,4)*F(4,5))+F(2,4)*(F(3,5)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,5)))-F(1,5)*
F(2,1)*(F(3,3)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)
F(4,1))+F(2,4)*(F(3,1)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,1)))+F(1,3)*(F(2,1)*(F(3
5)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,5))-F(2,5)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,1))+F(2
4)*(F(3,1)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,1)))-F(1,4)*(F(2,1)*(F(3,5)*F(4,3)-F
3,3)*F(4,5))-F(2,5)*(F(3,1)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,1))+F(2,3)*(F(3,1)*
(4,5)-F(3,5)*F(4,1)))
(3)=F(1,1)*(F(2,2)*(F(3,5)*F(4,4)-F(4,5)*F(3,4))-F(2,5)*(F(3,2)*F
4,4)-F(3,4)*F(4,2))+F(2,4)*(F(3,2)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,2)))-F(1,2)*
F(2,1)*(F(3,5)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,5))-F(2,5)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)
F(4,1))+F(2,4)*(F(3,1)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,1)))+F(1,5)*(F(2,1)*(F(3
2)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,4)-F(3,4)*F(4,1))+F(2
4)*(F(3,1)*F(4,2)-F(4,1)*F(3,2)))-F(1,4)*(F(2,1)*(F(3,2)*F(4,5)-F
3,5)*F(4,2))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,5)-F(4,1)*F(3,5))+F(2,5)*(F(3,1)*
(4,2)-F(3,2)*F(4,1)))
(4)=F(1,1)*(F(2,2)*(F(3,3)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,2)*F
4,5)-F(3,5)*F(4,2))+F(2,5)*(F(3,2)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,2)))-F(1,2)*
F(2,1)*(F(3,3)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,3))-F(2,3)*(F(3,1)*F(4,5)-F(3,5)
F(4,1))+F(2,5)*(F(3,1)*F(4,3)-F(4,1)*F(3,3)))+F(1,3)*(F(2,1)*(F(3
2)*F(4,5)-F(4,2)*F(3,5))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,5)-F(3,5)*F(4,1))+F(2
5)*(F(3,1)*F(4,2)-F(4,1)*F(3,2)))-F(1,5)*(F(2,1)*(F(3,2)*F(4,3)-F
4,2)*F(3,3))-F(2,2)*(F(3,1)*F(4,3)-F(3,3)*F(4,1))+F(2,3)*(F(3,1)*
(4,2)-F(4,1)*F(3,2)))
E(1)=D(1)/G
=B+DE(1)
E(2)=D(2)/G
=C+DE(2)
E(3)=D(3)/G
=K+DE(3)
E(4)=D(4)/G
=N+DE(4)
RITE (6,34)DE(1),DE(2),DE(3),DE(4),B,C,K,N
O TO 14
TOP
ND
```

ANNEXE III

```
PRINT "8 EME VERSION"
DISP "N=";
INPUT N0
DISP "XC=";
INPUT X0
A1=(1-(1+X0)/EXP(X0))
PRINT "G(XC)="A1
DISP "T0=";
INPUT T0
 DISP "PUISSANCE M";
 INPUT M0
 M2=3*M0/2
 DISP "G0=";
 INPUT A0
 DISP "TEMPERATURE=";
 INPUT V
 D0=6.046*EXP(5.9E+03/V)
 DISP "K DE FRITTAGE A AJUSTER";
 INPUT K0
 K0=K0/2160
 DISP "COEFF. FINAL DU DILATO";
 INPUT R2
 DISP "PROPORTION ALPHA (G(XC)=";
 INPUT R1
 DISP "PAS D'INTEGRATION";
 INPUT P2
 K1=K0*R1
 K2=(1-R1)*K0
 PRINT "XC="X0;"TEMP.="V;"TC="D0;"ALPHA="R1
 PRINT "K="K0;"M="M0;"A="A0-M2*(1-A1);"T0="T0
 T1=10*INT(T0/10+0.5)
 T3=5
 T4=T1-5
 T5=T1+5
 P1=5
 FOR T=T3 TO T4 STEP P1
 Z=X0*(1+T/T0)↑M2
 Y1=A0*((1+X0)/EXP(X0)-(1+Z)/EXP(Z))*R2
 S2=R2*K1*T↑N0
 S1=0
 FOR T2=0 TO T STEP P2
 Z1=X0*(1+T2/T0)↑M2
 Y2=Z1*Z1*M2/T0/EXP(Z1/(1+T2/T0))*R2
 Y3=Y2*(T-T2)↑N0
 S1=S1+Y3*P2-Y3*P2/2*(T2=0 OR T2=T)
 NEXT T2
 S1=S1*K2
 PRINT T;Z;Y1;S1;S2
 PRINT TAB(6);Y1+S1;Y1+S1+S2
 NEXT T
 IF T>200 THEN 610
 IF T=T1 THEN 570
 T3=T5
 T4=200
 P1=10
 GOTO 360
 T3=T4
 T4=T5
 P1=1
 GOTO 360
 END
```

ANNEXE IV

```
      REAL LDA
      REAL MU
      DIMENSION NH(2000),NK(2000),NL(2000),D(2000),N(2000),THH(2000),FF
     1F(18),TIC(19),TIS(19),FO(82),DFP(32),DFS(82),U(18),V(18),W(18),COE
     2F(2000),N(18)

      FORMAT(16F5.2)
      FORMAT(18I1)
      FORMAT(13F6.3)
      FORMAT(F5.1,F5.3,F4.2,F4.1,2F7.5,3F7.3,3F7.4,I1)
      FORMAT(////,6X,'H',2X,'K',2X,'L',6X,'N',7X,'D',7X,'THETA',7X,'I/IO
     1',//)
      FORMAT(5X,I2,1X,I2,1X,I2,5X,I2,5X,F6.3,5X,F4.1,5X,F7.3)
      FORMAT(1X,'IA=',1X,I5,//)

                              LECTURE DES DONNEES

      DO 9999 NDO=1,2
      READ(2,75)(FO(I),DFP(I),DFS(I),I=1,82)
      READ(2,73)(N(I),I=1,18)
      READ(2,81)(U(I),V(I),W(I),I=1,18)
      READ(2,72)MU,LDA,RO,ALP,DDX1,DDX2,AL,BE,CA,A,B,C,NR

                        DEFINITION DE VARIABLES INTERMEDIAIRES

      DP=3.1415926536
      ALP=ALP*DP/180.
      COSDA=COS(ALP)**2.
      COSAL=COS(AL)
      SINAL=SIN(AL)
      RHM=8.*DP*DP/(3.*LDA*LDA)
      IA=0

                              CALCUL DU VOLUME DE LA MAILLE

      GO TO (61,62,64),NR
      VV=A*A*A
      GO TO 1030
      VV=0.866*C*A*A
      GO TO 1030
      VV=A*B*C
C     RRM=(LDA*LDA*LDA)/(VV*VV*MU*RO)

                  CALCUL DE NH,NK,NL,D VERIFIANT LA LOI DE BRAGG

      DO 1003 IB=1,200
      NHP=IB-1
      DO 1004 IC=1,200
      NKK=IC-1
      DO 1005 ID=1,200
      NLL=ID-1
      IF(NHH+NKK+NLL)179,1005,179
      GO TO (52,53,55),NR

      DD=A/SQRT(FLOAT(NHH*NHH+NKK*NKK+NLL*NLL))
      GO TO 1024
      DD=A*C/(C*C*(NHH*NHH+NHH*NKK+NKK*NKK)*(4./3.)+A*A*NLL*NLL)**0.5
      GO TO 1024
      DD=1./(NHH*NHH/(A*A)+NKK*NKK/(B*B)+NLL*NLL/(C*C))**0.5
4     IF(DD-LDA/2.)1006,1009,1009
9     IA=IA+1
      NH(IA)=NHH
      NK(IA)=NKK
      NL(IA)=NLL
      D(IA)=DD
      IF (IA-2000)1005,1005,1023
5     CONTINUE
6     IF(NLL)1023,1007,1004
4     CONTINUE
7     IF(NKK)1023,1023,1003
3     CONTINUE
3     IA=IA-1
```

DETERMINATION DU FACTEUR DE MULTIPLICITE

```
      DO 1001 I=1,IA
      GO TO (27,28,30),NR
      IF(NL(I))31,32,31
      M1=2
      GO TO 13
      M1=1
      IF(NK(I))33,34,33
      IF(NK(I)-NL(I))35,36,35
      M2=3
      GO TO 14
      M2=2
      GO TO 14
      M2=1
      IF(NH(I))37,38,37
      IF(NH(I)-NL(I))39,15,39
      M3=2
      GO TO 18
      IF(NH(I)-NK(I))16,17,16
      M3=4
      GO TO 18
      M3=3
      GO TO 18
      M3=1
      GO TO (19,20),M1
      GO TO(22,44,45),M2
      GO TO(44,47,48),M2
      GO TO(22,24,25,25),M3
      GO TO(22,25,24,25),M3
      GO TO(24,22,25,25),M3
      GO TO(25,25,25,43),M3
      IF(NL(I))6,7,6
      IF(NH(I))8,22,8
      IF(NK(I))9,22,9
      IF(NH(I)-NK(I))24,22,24
      IF(NH(I)+NK(I))13,41,13
      IF(NH(I)-NK(I))11,24,11
      IF(NH(I))12,24,12
      IF(NK(I))25,24,25
      IF(NH(I))1,2,1
      IF(NK(I))4,41,4
      IF(NL(I))42,41,42
      IF(NK(I))5,4,5
      IF(NL(I))23,42,23
      NN(I)=2
      GO TO 1001
      NN(I)=1
      GO TO 1001
      NN(I)=6
      GO TO 1001
      NN(I)=8
      GO TO 1001
      NN(I)=12
      GO TO 1001
      NN(I)=24
      GO TO 1001
      NN(I)=48
1     CONTINUE
```

CALCUL DE THETA ET I/IO

```
      DO 118 I=1,IA
      SINT=LOA/(2.*O(I))
      SINT2=SINT**2.
      FP=(1.+COSOA*(1.-2.*SINT2)**2.)/SINT2*(1.+COSOA)*(1.-SINT2)**0.5
       DO 1052 I1=1,13
      MM=N(I1)
      S=SINT/LOA
      DO 79 I2=1,41
      SS=(I2-1.)*2.5
      IF(S-SS)77,78,79
```

```
CONTINUE
GO TO (26,51,3),MM
J=I2
 RM=RMM*DDX1
GO TO 128
J=I2+41
RM=RMM*DDX2
FOU=FO(J)
DFPU=DFP(J)
DFSU=DFS(J)
GO TO 98
GO TO (91,92,3),MM
J=I2
 RM=RMM*DDX1
GO TO 127
J=I2+41
RM=RMM*DDX2
DS=S-SS+0.05
FOU=FO(J-1)+(FO(J)-FO(J-1))*DS/0.05
DFPU=DFP(J-1)+(DFP(J)-DFP(J-1))*DS/0.05
DFSU=DFS(J-1)+(DFS(J)-DFS(J-1))*DS/0.05
FU=((FOU+DFPU)**2.+DFSU**2.)**0.5
FFFF=FU/EXP   (RM*SINT**2.)
GO TO 211
FFFF=0.
FFF(I1)=FFFF
CONTINUE
TIC(1)=0.
TIS(1)=0.
 DO 1000 J=2,19
 TIS(J)=FFF(J-1)*SIN(2.*DP*(NH(I)*U(J-1)+NK(I)*V(J-1)+NL(I)*W(J-1))
1)
 TIC(J)=FFF(J-1)*COS(2.*DP*(NH(I)*U(J-1)+NK(I)*V(J-1)+NL(I)*W(J-1))
1)
 TIC(J)=TIC(J-1)+TIC(J)
 TIS(J)=TIS(J-1)+TIS(J)
 CONTINUE
 FM=TIC(19)**2.+TIS(19)**2.
 COEF(I)=NN(I)*FP*FM*RRM
 COST=(1.-SINT**2.)**0.5
 TGT=SINT/COST
 TH=ATAN(TGT)
 THH(I)=TH*180./DP
 CONTINUE

                CLASSEMENT DES RESULTATS SUIVANT D CROISSANT

 K1=IA-1
 DO222 I=1,K1
 K2=I+1
 DO220 K=K2,IA
 IF(D(I)-D(K))220,220,21
 X=D(I)
 D(I)=D(K)
 D(K)=X
 NA=NH(I)
 NH(I)=NH(K)
 NH(K)=NA
 NB=NK(I)
 NK(I)=NK(K)
 NK(K)=NB
 NC=NL(I)
 NL(I)=NL(K)
 NL(K)=NC
 ND=NN(I)
 NN(I)=NN(K)
 NN(K)=ND
 TA=THH(I)
 THH(I)=THH(K)
 THH(K)=TA
 CA=COEF(I)
 COEF(I)=COEF(K)
 COEF(K)=CA
```

```
    CONTINUE
    CONTINUE
    WRITE(3,80)

          CALCUL DES VALEURS RELATIVES ET ECRITURE DES RESULTATS

    I=0
    J=1
    I=I+1
    IF(IA-I)84,84,85
    IF(COEF(J)-COEF(I+1))86,83,83
    J=I+1
    GO TO 83
    COEFM=COEF(J)
    DO 88 I=1,IA
    COEF(I)=COEF(I)*100./COEFM
    WRITE(3,74)NN(I),NK(I),NL(I),NN(9),D(I),THH(I),COEF(I)
    CONTINUE
    CONTINUE
    CALL EXIT
    END
```